

**Umsetzungen von bisfunktionellen Säurechloriden
und Thiolesteren mit Triphenylphosphinalkylenen**

von

Wolfgang O. Biedermann

aus

Bad Polzin

1969 № 283



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546303_0033

Umsetzungen von bisfunktionellen Säurechloriden und Thiolesteren mit Triphenylphosphinalkylenen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Wolfgang O. Biedermann
aus
Bad Polzin

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. 7. 1969

Dekan: Professor Dr. H. Wegener
1. Berichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann
2. Berichterstatter: Professor Dr. G. Hesse

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1966 bis
Dezember 1968 im Institut für Organische Chemie II an der
Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.



Meinem hochverehrtem Lehrer, Herrn Professor H. J. Bestmann,
bin ich für die vielen wertvollen Anregungen und sein stets
förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit zu großem Dank
verpflichtet.



Meiner Frau

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
I Allgemeines über Triphenylphosphinalkylene	3
1. die Phosphinalkylene	3
2. die Wittig-Reaktion	9
3. weitere Reaktionen der Triphenylphosphin- alkylene	11
Eigene Arbeiten	21
I Untersuchungen über die Umsetzungen von Tri- phenylphosphinalkylene mit Bissäurechloriden	21
1.1 Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit Succinylchlorid	21
1.2 Umsetzung von Succinylchlorid mit Tri- phenylphosphincarbomethoximethylen	26
1.3 Umsetzung von Succinylchlorid mit Methyl- triphenylphosphincarboäthoximethylen	27
1.4 Tautomeriemöglichkeiten von Succinylchlorid und anderen bisfunktionellen Säurechloriden	34
2.1 Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit Glutarylchlorid	37
2.2 Umsetzung von Triphenylphosphincarbomethoxi- methylen mit Glutarylchlorid	37
2.3 Umsetzung von Glutarylchlorid mit Tri- phenylphosphincarboäthoxiäthylen	49
2.4 Elektrolyse von 1-(Tetrahydropyranon-2, ol-6,yl-6)-1-carboäthoxiäthyltriphenyl- phosphoniumchlorid	54

II Untersuchungen über die Umsetzungen von Triphenylphosphinalkylenen mit Bisthiolestern	59
II.1 Umsetzung von Bernsteinsäurebisthiol- äthylester mit Triphenylphosphinmethylen	59
II.2 Umsetzung von Succinylbistriphenylphos- phinmethylen mit Benzaldehyd	64
II.3 Umsetzung von Succinylbistriphenylphos- phinmethylen mit o-Phthalaldehyd	67
II.4 Umsetzung von Glutarsäurebisthiolester mit Triphenylphosphinmethylen	72
II.5 Umsetzung von Glutaryl-bistriphenylphosphin- methylen mit Benzaldehyd	75
II.6 Umsetzung von Glutaryl-bistriphenylphosphin- methylen mit o-Phthalaldehyd	78
III Experimenteller Teil	83
Allgemeines zur Methodik	84
1. Darstellung von Triphenylphosphin-(1-carbo- äthoxi)-äthylen	90
2. Darstellung von Triphenylphosphincarbo- methoximethylen	91
3. Darstellung von Triphenylphosphinmethylen	92
Umsetzungen von Succinylchlorid mit Yliden	93
1. Umsetzung von Succinylchlorid mit Methylid	93
2. Umsetzung von Succinylchlorid mit Carbo- methoximethylid	93
3. Umsetzung von Succinylchlorid mit Carbo- äthoxiäthylid	94
Umsetzungen von Glutarylchlorid mit Yliden	95
1. Umsetzung von Glutarylchlorid mit Methylid	95
2. Umsetzung von Glutarylchlorid mit Carbo- methoximethylid	95
3. Phosphoniumsalzdarstellung	96

4. Umsetzung von Glutarylchlorid mit Triphenylphosphincarboäthoxiäthylen	96
5. Elektrolyse von 1-(Tetrahydropyranon-2,yl-6)-1-carboäthoxi-2-äthyl-triphenylphosphoniumchlorid	97

Dicarbonsäurebisthiolester und ihre Umsetzungsprodukte 98

1. Darstellung von Dicarbonsäurebisthiolestern	98
2. Darstellung von Bistriphenylphosphinhexadion-2,5-ylen-1,6	98
3. Darstellung von Hexadion-2,5-bistriphenylphosphoniumjodid-1,6	99
4. Darstellung von 1,8-Diphenyl-octadien-1,7-dion-3,6	100
5. Darstellung von 1,2-Di-(β -(1-cyclopenten-1, on-3)-vinyl)-benzol	101
6. Darstellung von Bistriphenylphosphinheptadion-2,6-ylen-1,7	101
7. Darstellung von 1,9-Diphenyl-nonadien-1,8-dion-3,7	102
8. Darstellung von 1,2-Di-(β -(1-cyclohexen-1, on-3)-vinyl)-benzol	103

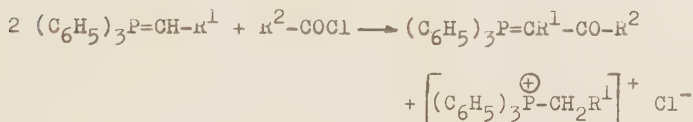
Zusammenfassung 104

Lebenslauf

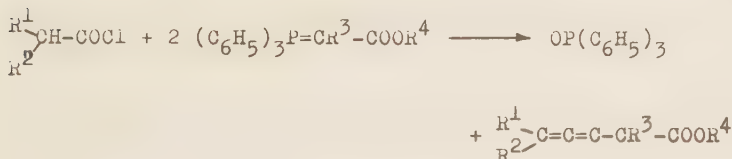
Einleitung

Durch Arbeiten aus dem Arbeitskreis von H. J. Bestmann ist bekannt, daß Triphenylphosphinalkylene eine Reihe von Reaktionen mit Säurechloriden eingehen.

Diese Umsetzungen führen unter Umylidierung (α -Eliminierung) zu einem Triphenylphosphinacylylid:



Fehlt dem eingesetzten Ylid ein α -Proton, so reagieren Säurechlorid und Triphenylphosphinalkylene im Molverhältnis 1 : 2 unter γ -Eliminierung nach folgender Bruttoreaktion:



Als Endprodukte treten bei dieser Reaktion Allene neben Triphenylphosphinoxid und Ausgangssalz auf.

Aufgrund der angeführten Reaktionen erschien es interessant, das Verhalten von Bis-säurechloriden gegenüber Triphenylphosphinalkylenen zu untersuchen.

Dafür schienen speziell das Succinyl- und das Glutarylchlorid geeignet.

I. Allgemeines über Triphenylphosphinalkylene

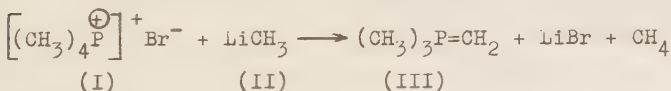
1. Die Phosphinalkylene

Beim Vergleich der Elemente im Periodischen System fällt auf, daß beim Übergang von der L- zur M-Schale eine grundlegende Änderung in Bezug auf die Bindigkeit auftritt.

Während die Elemente mit einer L-Schale zur Bildung einer kovalenten Bindung höchstens vier Elektronenbahnen benutzen können und so maximal vierbindig sind, erreichen die Elemente der dritten Periode durch Ausnutzen der zusätzlich vorhandenen fünf 3d Orbitale eine höhere Bindigkeit. Stickstoff ist somit maximal vierbindig und der darunter stehende Phosphor fünfbindig. (Beispiele: PCl_5 , PF_5 ; dagegen keine Analogen Stickstoff-Verbindungen.)

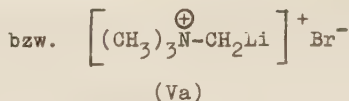
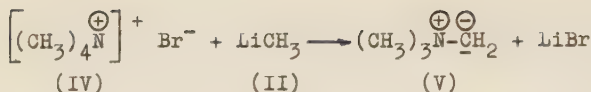
G. Wittig¹⁾ gelang es zum ersten Mal durch die Umsetzung von Phenyl-lithium mit Tetraphenylphosphonium-bromid den Penta-phenylphosphor herzustellen und damit die Fünfbindigkeit des Phosphors zu beweisen.

Die Reaktion von Tetramethylphosphoniumbromid und Lithium-methyl führt dagegen unter Abspaltung eines Protons zu einem Phosphinalkylen (III).¹⁾



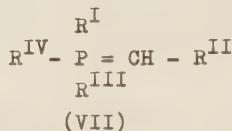
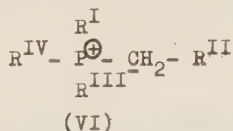
Bei der analogen Umsetzung von Tetramethylammonium-bromid (IV) mit Lithium-methyl (II) entstand zwar auch ein Stickstoffylid, das aber nicht salzfrei war und das daher als lithium-organische Verbindung (Va) zu formulieren ist.

1) G. Wittig, M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 187 (1949)



Ein reines Stickstoffylid konnte man erst isolieren, als man die Methylengruppe durch den Fluorenylrest austauschte.²⁾ Dieser Ersatz bewirkt eine Stabilisierung der negativen Ladung unter Ausbildung eines aromatischen Systems. Ein Lithiumsalz wird nicht mehr angelagert.

Die entsprechenden Phosphorylide, von ihren Entdeckern H. Staudinger und J. Meyer³⁾ als Phosphinalkylene bezeichnet, sind in großer Zahl zugänglich. Sie lassen sich durch zwei mesomere Grenzformen - die Ylid-(VI) und die Ylen-form (VII) - beschreiben.^{4,5)}



W. E. v. Doerings und A. H. Hofmanns⁶⁾ kinetische Untersuchungen bestätigen eine derartige Bindung, bei der der Anteil der Ylidform überwiegt.

2) G. Wittig, G. Felletschin, Liebigs Ann. Chem. 555, 134 (1944)

3) H. Staudinger, J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 635 (1919)

4) G. Wittig, R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 5 (1956)

5) G. Wittig, Angew. Chem. 70, 69 (1958)

6) W. E. v. Doering, A. H. Hofmann, J. Amer. chem. Soc. 77, 521 (1955)

Ebenso zeigen die Kernresonanzspektren ein Dominieren der Ylidbindung.⁷⁾

Die leichtere Bildungsmöglichkeit der Phosphorylide ist auf die Ylid-Ylen-Mesomerie zurück zu führen, die sich schon im Übergangszustand bei der Deprotonierung bemerkbar macht.

Während die Triphenylphosphinalkylene früher durch die thermische Zersetzung von Triphenylphosphazinen³⁾ relativ schwierig zugänglich waren, lassen sie sich heute elegant durch Halogenwasserstoffabspaltung aus quaternären Phosphoniumhalogeniden, die mindestens ein Proton am C-1 tragen, gewinnen. Die Abspaltung von HX wird bei alkyl oder bzw. und arylsubstituierten Phosphoniumsalzen durch Basen bewirkt. Die Stärke der Basen ist abhängig von der Acidität der Phosphoniumsalze. Als Basen bieten sich an: elementare Alkalimetalle,⁸⁾ Natriumamid,⁹⁾ Alkalialkoholate in fester Form,¹⁰⁾ Alkalihydroxid,¹¹⁾ sowie organische Metallverbindungen wie Lithiumphenyl,^{1,12-15)} Lithiumbutyl,²⁾ Natrium-acetylid¹⁶⁾ und Triphenylmethyl-natrium.⁸⁾

7) H. Liberda, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1968

8) D. D. Coffmann, C. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. 51, 3496 (1929)

9) G. Wittig, W. Haag, Chem. Ber. 88, 1954 (1955)

10) L. Horner, E. Lingau, Liebigs Ann. Chem. 591, 135 (1955)

11) O. Isler et al, Helv. Chim. Acta 40, 1242 (1957)

12) G. Wittig, H. Laib, Liebigs Ann. Chem. 580, 57 (1953)

13) G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)

14) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959)

15) G. Wittig, G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953)

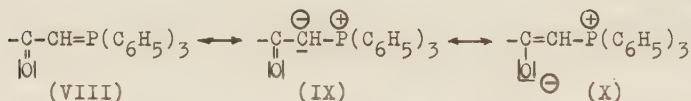
16) DBP 951512 (1955 BASF, Erf. G. Wittig, H. Pommer)

In letzterer Zeit erfreut sich das aus Dimethylsulfoxid und Natriumhydrid entstehende Methylsulfinyl-anion steigender Beliebtheit.¹⁷⁾ Als Lösungsmittel werden hauptsächlich Äther, Tetrahydrofuran und Benzol in absoluter Form verwendet.

Die Bildungsreaktion der Phosphinalkylene läßt sich umkehren. Durch Zugabe von Halogenwasserstoff zu Yliden entstehen die entsprechenden Phosphoniumsalze.

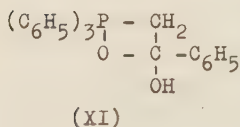
Die instabilen gelb, orange, rot oder violett gefärbten Phosphinalkylene werden wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Wasser zumeist anschließend an ihre Darstellung in Lösung umgesetzt.

Phosphinalkylene, die am C-1 Atom eine Carbonyl- oder Carboalkoxigruppe tragen, zeigen eine Delokalisation des Elektronenpaares am C-1-Atom:



Die resonanzstabilisierten farblosen Triphenylphosphinalkylene entstehen bereits durch die Einwirkung von verdünnter Alkalilauge und sie sind gegen Sauerstoff und Wasser stabil.¹¹⁾

Nach dieser Methode erhielten bereits im Jahre 1899 A. Michaelis und E. Köhler¹⁸⁾ erstmals ein Triphenylphosphinalkylen bei der Umsetzung von Phenacyl-triphenylphosphonium-bromid mit Alkalilauge. Sie erkannten aber nicht die Struktur der Verbindung und beschrieben sie als (XI).



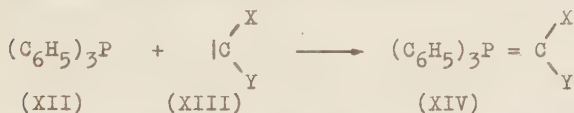
17) R. Greenwald, M. Chaykovski, E. J. Corey, J. org. Chem.

28, 1128 (1963)

18) A. Michaelis, E. Köhler, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1566 (1899)

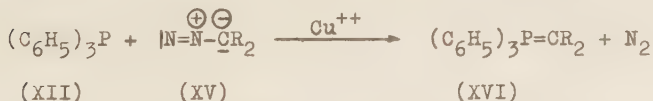
J. Ramirez und S. Dershowitz¹⁹⁾ konnten 1957 die Struktur als Triphenylphosphin-benzoyl-methyld $(C_6H_5)_3P=CH-CO-C_6H_5$ aufklären.

Für einige spezielle Ylide gibt es noch andere Darstellungsweisen. So lassen sich aus Carbenen (XIII) und Triphenylphosphin (XII) Ylide (XIV) herstellen.



Nach dieser Methode sind Phosphinalkylene mit Halogenatomen am α -Atom der $C=P$ - Doppelbindung zugänglich.²⁰⁻²⁵⁾

Aliphatische Diazoverbindungen können als Carbenquelle bei der Herstellung von Triphenylphosphinalkylene dienen. Sie werden in Gegenwart von Cu-salzen zersetzt.²⁶⁾



Ohne Zusatz von Cu^{++} -Salzen bilden sich aus Triphenylphos-

19) F. Ramirez, S. Dershowitz, J. org. Chem. 22, 41 (1957)

20) G. Wittig, M. Schlosser, Angew. Chem. 72, 324 (1960)

21) G. Wittig, M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961)

22) A. Speziale, G. J. Marco, K. W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. 84, 854 (1962)

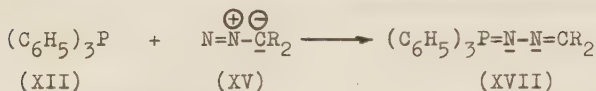
23) A. J. Speziale, K.W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. 82, 1260 (1960)

24) D. Seyferth, S. O. Grim, T. O. Read, J. Amer. chem. Soc. 82, 1510 (1960)

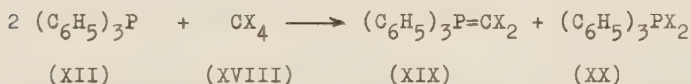
25) D. Seyferth, S. O. Grim, J. Amer. chem. Soc. 83, 1610 (1961)

26) G. Wittig, M. Schlosser, Tetrahedron 18, 1023 (1962)

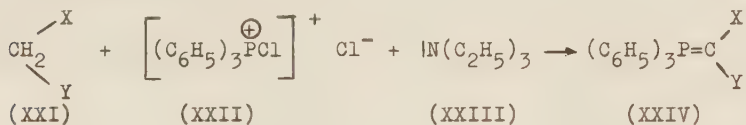
phin und Diazoverbindungen Phosphazine.^{3,9,27,28)}



Dihalogenphosphinmethylene (XIX) sind leicht zugänglich aus Triphenylphosphin (XII) und Tetrachlor- oder Tetrabromkohlenstoff.^{29,30)}



Resonanzstabilisierte Ylide (XXIV) entstehen außerdem bei der Reaktion von Triphenylphosphin-dihalogenid (XXII) mit einer aktivierten Methylenverbindung (XXI) in Gegenwart von Triäthylamin (XXIII).³¹⁾



27) H. Staudinger, G. Lüscher, *Helv. chim. Acta* 5, 75 (1922)

28) H. J. Bestmann, H. Buckschewski, H. Leube, *Chem. Ber.*

92, 1345 (1959)

29) F. Ramirez, N. B. Desai, N. Mc. Kelvie, *J. Amer. chem.*

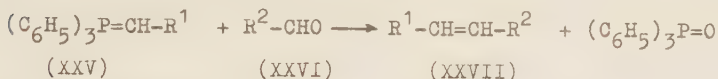
Soc. 84, 1745 (1962)

30) R. Rabinowitz, R. Marcus, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1312 (1962)

31) L. Horner, H. Oediger, *Chem. Ber.* 91, 437 (1958)

2. Die Wittig-Reaktion

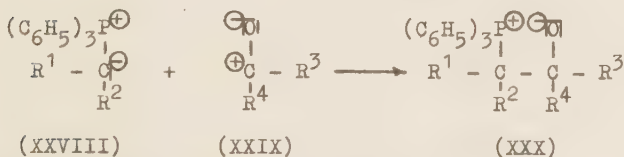
Die Möglichkeit, Phosphinalkylene zu präparativen Zwecken zu verwenden, wurde zuerst von G. Wittig¹⁵⁾ entdeckt. Er zeigte, daß die Phosphorylide (XXV) Carbonylverbindungen (XXVI) olefinieren (XXVII). Dabei wird die C=O - Bindung selektiv durch eine C=C - Bindung ersetzt.



Durch Verlieren der Reste R^1 und R^2 kann man beliebige Olefine aufbauen.^{9,13,14,32-34)}

Die Reaktion läuft im basischen Medium ab. Dadurch wird eine Isomerisierung weitgehend verhindert. Die Umsetzung ist besonders schonend, weil sie in der Kälte bzw. bei leicht erhöhter Temperatur vor sich geht. Die Wittig-Reaktion ermöglicht so den Zugang zu empfindlichen Olefinen, wie z.B. den Carotinoiden und Methylsteroiden.

Die Wittig-Reaktion wird eingeleitet durch einen nucleophilen Angriff des α -Kohlenstoffatoms des Phosphinalkylens (XXVIII) auf die polarisierte Carbonylgruppe (XXIX).¹³⁾ Es bildet sich zunächst ein Phosphoniumbetain (XXX).



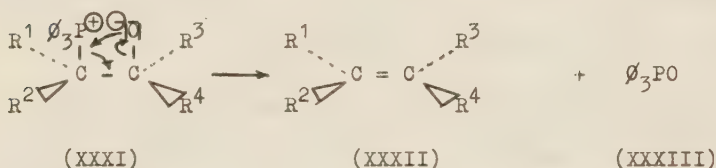
32) G. Wittig, *Experientia* 12, 45 (1956)

33) G. Wittig, *Angew. Chem.* 68, 505 (1956)

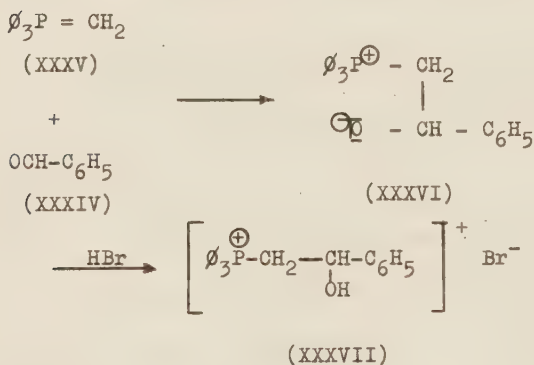
34) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77, 609, 651, 851 (1965)

Wegen der großen Affinität des Phosphors zum Sauerstoff wird eines der freien Dubletts am Sauerstoff beim Phosphoratom anteilig. Dadurch wird der Zerfall in Phosphinoxid und Olefin eingeleitet. Dabei verschieben sich die Elektronen synchron unter Ausbildung eines viergliedrigen Übergangszustandes (XXXI), der in Triphenylphosphinoxid (XXXIII) und Olefin (XXXII) zerfällt.

$\emptyset$ = Phenyl



Die zunächst angenommene Bildung eines Betains wurde bewiesen durch die Umsetzung von Benzaldehyd (XXXIV) mit Triphenylphosphinmethylen (XXXV). Das hier auftretende Betain (XXXVI) ist relativ beständig und zerfällt erst bei 60 - 65°. Es wurde in das beständige Hydrobromid überführt.³⁵⁾



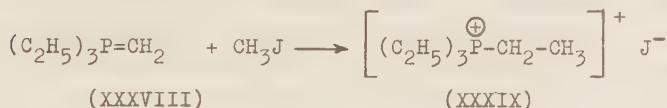
35) U. Schöllkopf, Dissertation Univ. Tübingen 1955

3. Weitere Reaktionen der Phosphinalkylene

Reaktionen von Triphenylphosphinalkylenen mit Halogenverbindungen

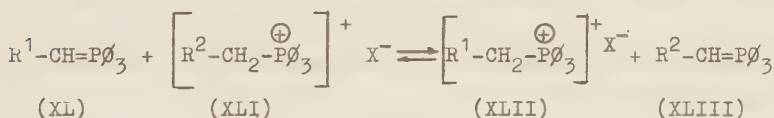
Alkylierung und Umylidierung (α -Eliminierung)

G. Wittig¹⁾ und Mitarbeiter³⁶⁾ führten die ersten Untersuchungen durch. Sie setzten Triäthylphosphin-methylid (XXXVIII) mit Methyljodid um.



Es entsteht unter C-Alkylierung das Phosphoniumsalz (XXXIX).

Die allgemeine Verwendbarkeit dieser C-Alkylierung basiert auf den grundlegenden Untersuchungen von H. J. Bestmann.^{34,37)} Phosphoniumsalze und Phosphinalkylene sind im Sinne der Brönstedtschen Säure-Basen-Theorie ein korrespondierendes Säure-Basen-Paar. Das Phosphoniumsalz entspricht der Säure und das Ylid der Base. Die Reste R^1 und R^2 beeinflussen wesentlich die Stärke dieser Säuren und Basen. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen einem Phosphinalkylen und einem Phosphoniumsalz.



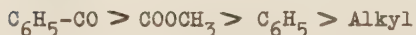
36) G. Wittig, H. D. Weigmann, M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 676 (1961)

37) H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962)

Die Gleichgewichtseinstellung ist abhängig von den Substituenten R^1 und R^2 . Elektronenanziehende Gruppen erhöhen die Acidität des Phosphoniumsalzes (XL) und erniedrigen die Basizität des Phosphinalkylens (XLI) als korrespondierender Base. Hervorgerufen werden kann die elektronenanziehende Wirkung durch mesomere oder induktive Effekte. Unterscheiden sich die Basizität von (XL) und (XLIII) oder die Acidität von (XLI) und (XLII), so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, daß das am wenigsten basische Phosphinalkylen und das am wenigsten saure Phosphoniumsalz entstehen. Wenn $R^2 = \text{Acyl}$ und $R^1 = \text{H}$ sind, liegt das Gleichgewicht überwiegend ganz auf der rechten Seite. H. J. Bestmann bezeichnete diese Halogenwasserstoffabspaltung aus dem Phosphoniumsalz (XLI) und die darauf folgende Anlagerung an das Phosphinalkylen (XL) als "intermolekulare Umylidierung".

Die Umylidierung ermöglicht einen Vergleich der mesomeren oder induktiven Effekte, die hervorgerufen werden durch den Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die CH-Acidität des C-1 und die Basizität der Phosphinalkylene.

Eine Abstufung ergibt sich wie folgt:

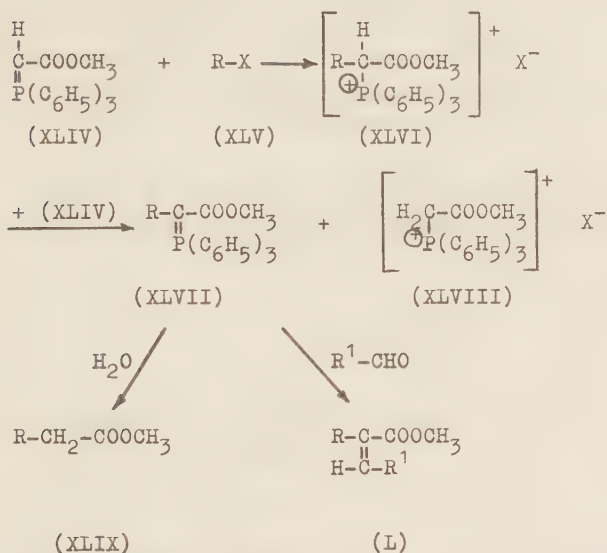


Werden Phosphoniumsalze $\left[\text{R}^2\text{-CH}_2\text{-P}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]^+ \text{X}^-$ mit Phosphinalkylenen des Typs $\text{R}^1\text{-CH=P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ umgesetzt, so verläuft die Reaktion unter Umylidierung, wenn der Rest R^1 in der Abstufung rechts von R^2 steht.

Durch die Kenntnis dieser Tatsachen ließ sich die C-Alkylierung der Phosphinalkylene auf mannigfache Weise präparativ ausnützen.

Bei der Umsetzung von Triphenylphosphin-methoxycarbonyl-methylid (XLIV) mit Alkylhalogeniden (XLV) entdeckten H. J. Best-

mann und H. Schulz³⁸⁾ beispielsweise folgenden Verlauf der Reaktion:

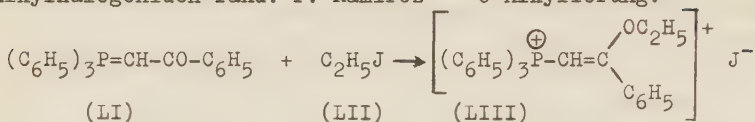


Es entstehen zuerst alkylierte Phosphoniumsalze (XLVI). Wenn die Reste R aus elektronenziehenden Gruppen bestehen, also -I-Effekt haben, sind die Salze (XLVI) relativ starke Säuren. Sie reagieren sofort weiter mit einem zweiten Molekül Ylid (XLIV) als Base unter Umylidierung zum C-alkylierten Triphenylphosphin-methoxycarbonyl-methylid (XLVII) als schwächere Base und zum Phosphoniumsalz (XLVIII) als schwächere Säure. Aus dem alkylierten Ylid lassen sich durch Hydrolyse oder die Wittig-Reaktion mit Aldehyden unterschiedliche Carbonsäuren synthetisieren.

Bei der Umsetzung von Triphenylphosphin-acyl-alkylenen mit

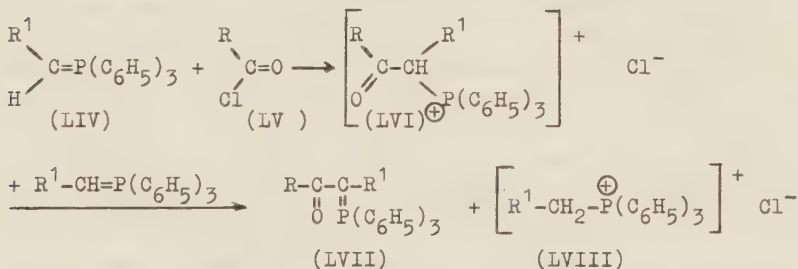
³⁸⁾ H. J. Bestmann, H. Schulz, Chem. Ber. 95, 2921 (1962)

Alkylhalogeniden fand. F. Ramirez³⁹⁾ O-Alkylierung.



Wenn die Reaktion bei höherer Temperatur durchgeführt wird, ist die C-Alkylierung jedoch dominierend.³⁹⁾

Nach dem Mechanismus der Umylidierung verläuft die Reaktion von Triphenylphosphinalkylenen mit Säurechloriden.



Phosphinalkylene (LIV) reagieren also mit Säurechloriden (LV) im stöchiometrischen Verlauf der Reaktion als

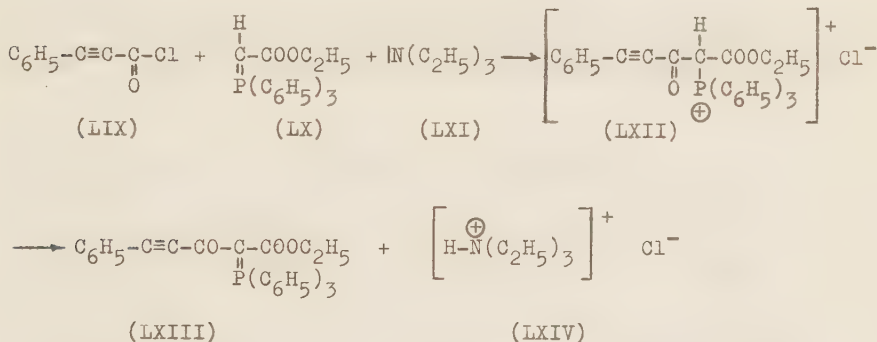


Durch den Einfluß der benachbarten Carbonylgruppe ist bei (LVI) das H-Atom am α -C-Atom stark acid. Es ist nach Brönstedt eine starke Säure. Sie reagiert sofort weiter unter intermolekularer Umylidierung mit einem zweiten Molekül des Phosphinalkylens (LIV) als stärkerer Base zum schwach basischen Triphenylphosphinacylalkylen (LVII) und zum schwächer sauren Phosphoniumsalz (LVIII). Ein Überschuß an Säurechlorid ist zu vermeiden, weil

39) F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, Tetrahedron 2, 567 (1966)

40) S. T. D. Gough, S. Tripett, J. chem. Soc. (London) 543 (1964)

dann weitere C-Alkylierung von (LVII) eintreten könnte und sich somit die Ausbeute an acyliertem Ylid (LVII) vermindert. Gough und Tripett⁴⁰⁾ stellten fest, daß bei Verwendung von Phosphinalkylenen mit stark elektronenziehendem Rest R (LIX), der das intermediär auftretende Phosphoniumsalz (LXII) zu einer relativ starken Säure macht, das zweite Mol Ylid durch Triäthylamin (LXI) ersetzt werden kann.



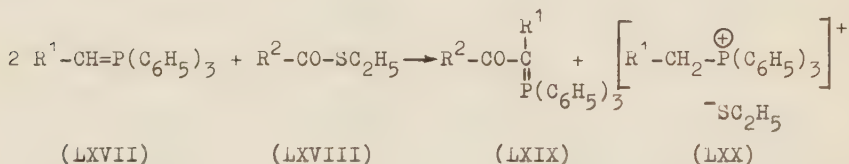
Die Umsetzungen gelingen nur dann, wenn das Amin eine deutlich stärkere Base ist als das in der Reaktion auftretende Ylid.

Die CO-Bande ist im IR-Spektrum aller Triphenylphosphinacylalkylene von ca. 5,8 μm nach 6,5-6,7 μm verschoben.^{13,19,37)} Man führt die Verschiebungen auf die Mesomerie zwischen der Ylid- (LXV) und der Betain-Struktur (LXVI) zurück.

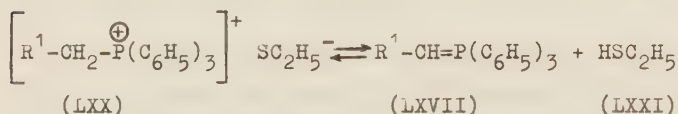


Die Acylierung mit Säurechloriden hat den Nachteil, daß ein Mol des eingesetzten Ylids (LIV) als Phosphoniumsalz (LVIII) ausfällt. Obwohl man es später wieder einsetzen kann, vermindert es die mögliche Ausbeute um 50 %. H. J. Bestmann⁴¹⁻⁴³⁾ entwickelte ein Acylierungsverfahren, das den Nachteil durch Einsatz aktivierter Ester umgeht. Als sehr gut geeignet erwiesen sich die Thiolester der Carbonsäuren.

In der ersten Reaktionsstufe bilden sich das Phosphin-acylalkylen (LXIX) und das Phosphonium-äthylthiolat (LXX), das zunächst ausfällt.



Das Äthylthiolat (LXX) spaltet beim Erwärmen in einer Gleichgewichtsreaktion Äthylmercaptan (LXXI) ab, wobei das Ausgangsylid (LXVII) entsteht.



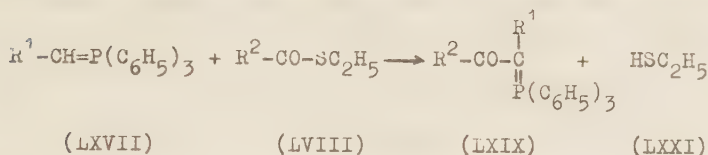
Das Ylid (LXVII) reagiert mit weiterem Thiolester (LXVIII) und wird so aus dem Gleichgewicht entfernt. Man kann das erkennen an der langsamen Auflösung des ausgefallenen Thiolats (LXX).

41) H. J. Bestmann, B. Arnason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962)

42) H. J. Bestmann, Tetrahedron Letters 7 (1960)

43) H. J. Bestmann, B. Arnason, Tetrahedron Letters 455 (1961)

Als Gesamtreaktion ergibt sich somit folgende Gleichung:

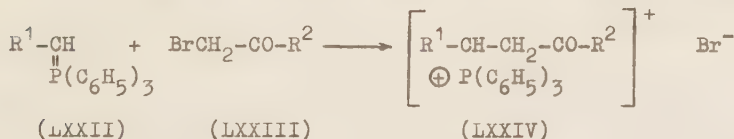


Man spart gegenüber dem Säurechloridverfahren 1 Mol Ylid. Ein weiterer Vorteil der Carbonsäure-Thiolester-acylierung besteht darin, daß ein Überschuß des Acylierungsmittels nicht stört.

Reaktionen unter β -Eliminierung (Hofmann-Abbau)

Phosphoniumsalze, deren H-Atome in der β -Stellung zum Phosphoratom stark aktiviert sind, können unter Hofmannschem Abbau zerfallen.⁴⁴⁻⁵⁰⁾

Bei der Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen (LXXII) mit Bromessigsäurealkylestern ($R^2 = OR'$) oder α -Bromketonen ($R^2 = \text{Alkyl}$) treten diese Phosphoniumsalze als Zwischenstufe auf.^{50,51)}



44) G. W. Fenton, C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 2342 (1929)

45) L. Hey, C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 531 (1933)

46) H. J. Bestmann, K. Rostock, Angew. Chem. 77, 651 (1965)

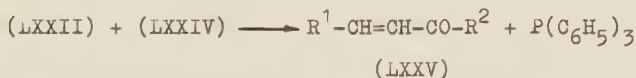
47) H. J. Bestmann, F. Seng, H. Schulz, Chem. Ber. 96, 465 (1963)

48) M. Grayson, P. T. Keough, G. A. Johnson, J. Am. chem. Soc. 81, 4803 (1959)

49) R. P. Welcher, N. E. Day, J. org. Chem. 27, 1824 (1962)

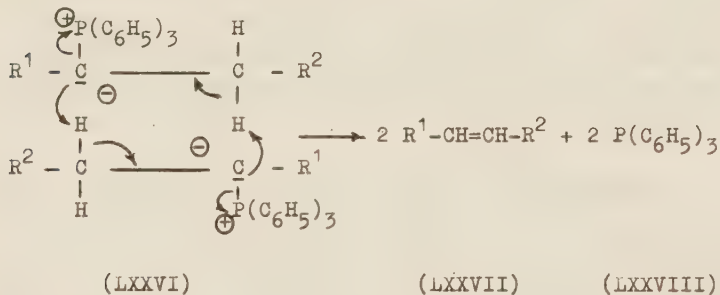
50) H. Hoffmann, Chem. Ber. 94, 1331 (1961)

Die weitere Einwirkung von Ausgangsyld (LXXII) bewirkt die Spaltung von (LXXIV) in Triphenylphosphin und die α , β -ungesättigte Carbonylverbindung (LXXV).



Der Reaktionsmechanismus konnte aufgeklärt werden durch Einsatz von deuterierten Halogenverbindungen. Dabei ergab sich:

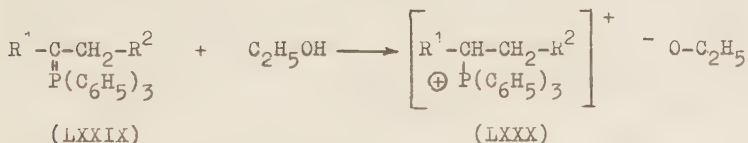
Neben der direkten β -Eliminierung (55%) tritt auch eine α -Eliminierung auf (45%).⁵¹⁾ Das bei der α -Eliminierung sich bildende Ylid wird zum Olefin durch eine intermolekulare Protonenverschiebung abgebaut.⁵²⁾ Es wird angenommen, daß zwei Ylide über einen sechsgliedrigen Übergangszustand unter gegenseitiger β -Eliminierung in Triphenylphosphin (LXXVIII) und das Olefin zerfallen (LXXVII).



51) H. Dornauer, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1966

52) H. J. Bestmann, H. Häberlein, I. Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964)

Die besten Voraussetzungen für den Hofmann-Abbau sind für R^2 = elektronenanziehende und für R^1 = elektronendrückende Reste. Bei Verwendung von Alkoholat als Base oder Zugabe von Alkoholen zu Yliden, verläuft der Abbau sehr schnell.⁵²⁾ Wegen des sich einstellenden Ylid-Phosphoniumalkoholat-Gleichgewichtes ist die Ylidbildung nicht mehr irreversibel.



Da das Alkoholatanion stärker basisch ist als das Ylid, greift es jetzt das Phosphoniumsalz direkt in β -Stellung an. Da zudem beim Ylid die Acidität der β -H-Atome durch das freie Elektronenpaar am α -C-Atom erniedrigt wird, bedeutet eine irreversible Ylidbildung einen langsamen Hofmann-Abbau. Durch das Zusetzen katalytischer Mengen Benzoesäure zum Ylid ließ sich eine ähnliche Beschleunigung des Abbaues feststellen.⁵³⁾

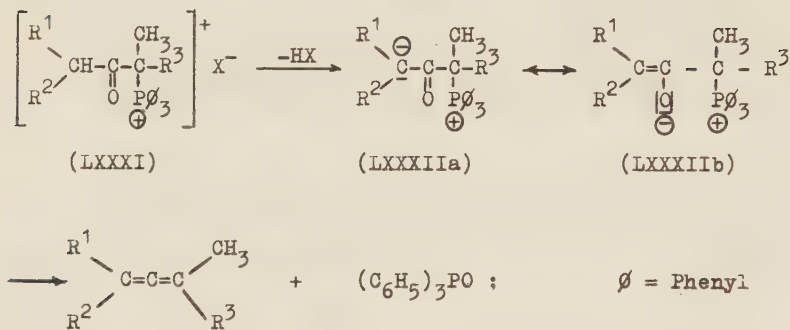
Reaktionen unter γ -Eliminierung

Durch die Reaktion von Triphenylphosphin-1-alkyl-äthylenen mit Säurechloriden entstehen 1-Acyl-1-alkyl-äthyl-triphenylphosphoniumsalze.⁵⁴⁾ Diese haben in α - und in β -Stellung keine aktivierten H-Atome. Bei der Einwirkung von weiterem Ylid zerfallen sie in ein substituiertes Allen (LXXXIII) und in

53) G. Graf, Dissertation, T. H. München 1966

54) H. J. Bestmann, H. Hartung, Angew. Chem. 75, 297 (1963)

Triphenylphosphinoxid unter γ -Eliminierung.



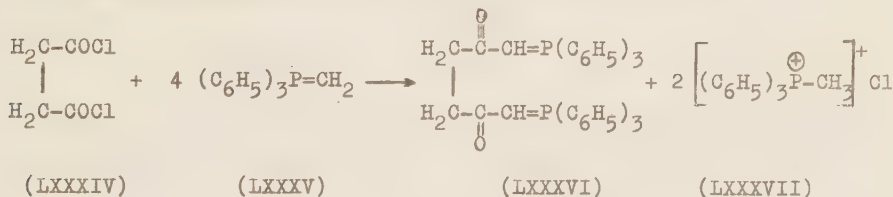
Eigene Arbeiten

I. Untersuchungen über die Umsetzungen von Triphenylphosphin-alkylenen mit Bis-säurechloriden

Während bisher nur die Untersuchungen von monofunktionellen Säurechloriden^{7,41,53,54} mit Triphenylphosphinalkylenen bekannt sind, erschien es interessant, das Verhalten von Yli- den gegenüber bisfunktionellen Säurechloriden zu untersuchen. Hierzu wurden speziell Succinyl- und Glutarylchlorid verwen- det.

1.1 Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit Succinylchlorid

Aufgrund seines ausreichend basischen Charakters sollte Tri- phenylphosphinmethylen (LXXXV) mit Succinylchlorid (LXXXIV) entsprechend dem aufgezeigten Schema durch Umylidierung ein resonanzstabilisiertes Ylid (LXXXVI) bilden.



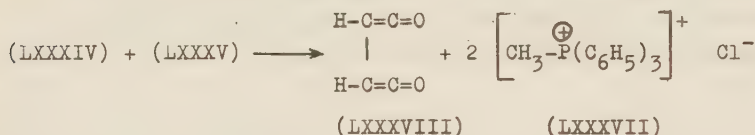
In seinen chemischen Eigenschaften wäre (LXXXVI) vergleich- bar mit den seit langem bekannten Triphenylphosphin-acetyl- alkylenen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CR}-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktion nicht zu dem erwar- teten Produkt führt. Wenn man in die benzolische Ylidlösung (LXXXV) äquivalente Mengen Säurechlorid (LXXXIV) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eintropft, fällt sofort ein vio- lettschwarzer Teer aus. Dieses Produkt erweist sich nach der

Reinigung als Ausgangssalz (LXXXVII). Aus der benzolischen Phase erhält man nach Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoffgas weiteres Ausgangssalz aus nicht umgesetztem Ylid. Außerdem entsteht bei der Reaktion Triphenylphosphinoxid. Die Oxidmenge entspricht 30 % an eingesetztem Phosphor.

Neben der erwarteten Reaktion, die zur Bildung von (LXXXVI) führt und die hier offensichtlich nicht auftritt, sind noch zwei weitere Reaktionswege möglich. Beide Umsetzungsweisen erklären das Auftreten von polymeren Produkten.

1.1.1 Aus dem Säurechlorid (LXXXIV) kann durch die basische Wirkung des Phosphinalkylens (LXXXV) Chlorwasserstoff abgespalten werden. Dabei bildet sich ein Bisketen (LXXXVIII), das äußerst reaktionsfreudig sein dürfte und damit einen polymeren Stoff ergibt.



Durch die Reaktion des gebildeten Ketens mit weiterem Triphenylphosphinmethylen kommt es zur Entstehung eines Allens und von Triphenylphosphinoxid.

Ähnliche Reaktionen mit monofunktionellen Säurechloriden und Triäthylamin als Base sind bereits bekannt,⁵⁵⁻⁵⁹⁾ Sie führen zur Darstellung eines Ketens (XC), das sich - wenn weitere

55) E. Wedekind, Liebigs Ann. Chem. 323, 296 (1902)

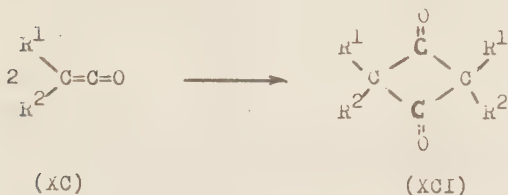
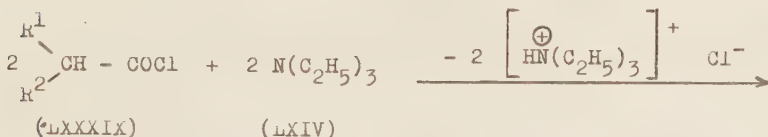
56) E. Wedekind, W. Weisswange, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1631 (1906)

57) H.M. Walborsky, E.R. Buchmann, J. Am. chem. Soc. 75, 6339 (1959)

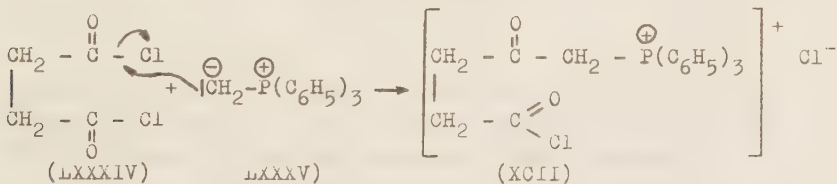
58) H.M. Walborsky, J. org. Chem. 18, 702 (1953)

59) W.E. Hanford, J.C. Sauer, Org. Reactions III 108 (1946)

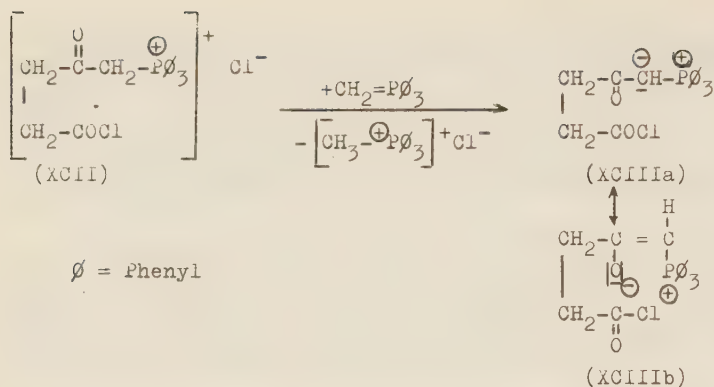
Reaktionspartner nicht vorhanden sind - zu einem Cyclobutan-
dion (XCI) umgesetzt.



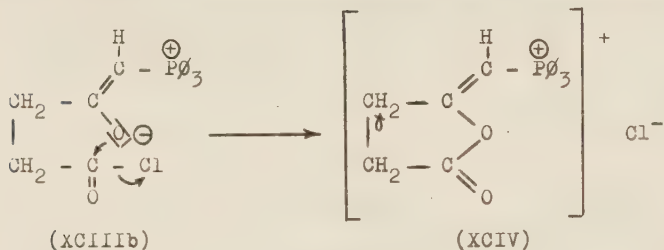
1.1.2 Neben der Abspaltung von Chlorwasserstoff (Schema
1.1.1) könnte auch eine C-Acylierung des Phosphinalkylens
(LXXXV) - entsprechend dem allgemeinen Reaktionsablauf der
Umsetzung von Säurechloriden mit Phosphinalkylenen^{38,40-42,45)}
- stattfinden.



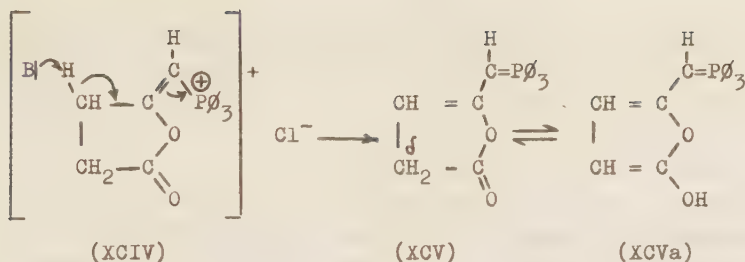
Das intermediär auftretende Phosphoniumsalz (XCII) reagiert
sofort mit einem Mol Ausgangsyldid unter "Umylidierung" zu
einem Phosphinalkylen (XCIII), das in zwei mesomeren Formen
(XCIIIa) und XCIIIb) auftreten kann.



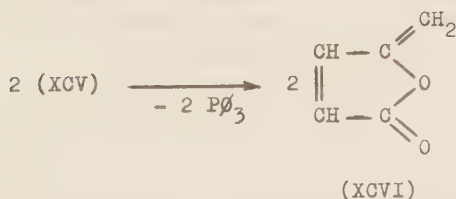
Durch nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Sauerstoffs auf die Säurechloridgruppe in (XCIIIb) würde ein cyclisches Vinylphosphoniumsalz (XCIV) entstehen.



In diesem Phosphoniumsalz (XCIV) sind die H-Atome in γ -Stellung zum Triphenylphosphinrest aktiviert. Die weitere Einwirkung von Ausgangsyld (LXXXV) sollte deshalb zunächst aus der γ -Stellung ein Proton abspalten. Daraus resultiert das cyclische Phosphinalkylen (XCV).



Dieses Ylid (XCV) besitzt in δ -Stellung (vinyloge β -Stellung) reaktive H-Atome. Gegenseitige β -Eliminierung von 2 Molekülen Ylid⁵⁶⁾ müßte zu einem exocyclisch ungesättigten Angelicalacton (XCVI), das den Trivialnamen Protoanemonin trägt führen.



Genau so gut kann über eine Tautomerisierung^{*)} von (XCV) zu (XCVa) und (XCVb) ein gewissermaßen alkoholatkatalysierter Hofmann-Abbau⁵²⁻⁵³⁾ von (XCVb) zu XCVI) auftreten.

*)

Nach A. Albert⁶²⁾ besteht die Möglichkeit, daß das β,γ - und das α,β -Angelicalacton zum γ -(2)-Hydroxyfuran tautomerisieren. Genauere Untersuchungen liegen allerdings nicht vor, wenngleich es Enolderivate wie z.B. das 2-Methoxyfuran^{63,64)} und das 2-Acetofuran⁶⁵⁾ gibt.

1.3.1 IR-Spektrum des 5-Oxo-2-(6-methyl, 6-carboäthoxy)-methylen-3,4-dihydro-furans

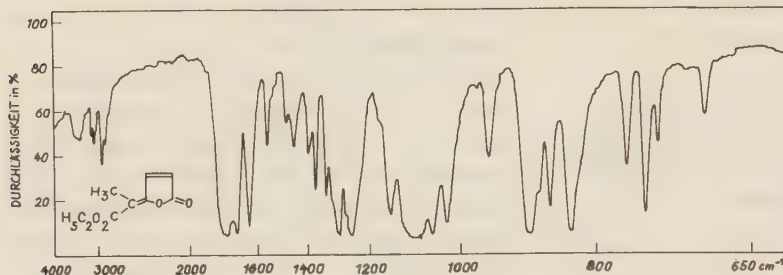


Abb. 1

Das IR-Spektrum wurde aufgenommen auf einem Beckmann V A-Gerät mit NaCl-Optik.

Im Vergleich mit dem IR-Spektrum des 3,4-Dihydrofuranons⁶⁶⁾ findet sich auch hier bei 3100 cm^{-1} die ν_{CH} -Schwingung der olefinischen Doppelbindung. Daran an schließen sich verschiedene Valenzschwingungen. So ist bei 2800 cm^{-1} die aufgespaltene Bande der $\nu_{\text{CH}}(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$. Wie bei der Vergleichssubstanz ist die $\nu_{\text{C=O}}$ aus Lacton- und Esteranteil breit und aufgespalten. Es ergeben sich folgende Werte: $\nu_{\text{C=O}}$ (Lacton) = 1770 und $\nu_{\text{C=O}}$ (Ester) = 1700 cm^{-1} . Daneben befindet sich bei 1638 cm^{-1} die $\nu_{\text{C=C}}$ der exocyclischen Doppelbindung. In Nachbarschaft dazu liegt die $\nu_{\text{C=C}}$ der cyclischen Doppelbindung bei 1550 cm^{-1} . Zwischen 1500 - 1350 cm^{-1} gibt es einige Gerüstschwingungen der Alkylgruppen. Von 1350 bis 980 cm^{-1} geht der breite, mehrfach aufgespaltene Bandenverlauf der $\nu_{\text{C-O-C}}$ -Valenzschwingungen aus den Ester- und Lactongruppierungen. Die cis-wagging-Bande befindet sich bei 835 cm^{-1} .

66) DMS-Kartei Nr. 7312

1.3.2 ^1H -NMR-Spektrum des 5-Oxo-2-(6-methyl, 6-carboäthoxi)-methylen-3,4-dihydro-furans

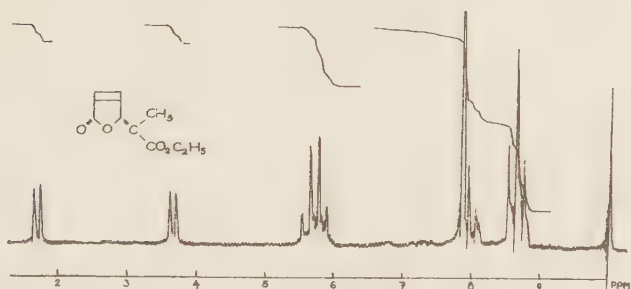


Abb. 2

Das NMR-Spektrum wurde mit einem JNM-C-60-Gerät aufgenommen. Es zeigt - die Substanz wurde in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard vermessen - für die cisständigen $\text{HC}=\text{CH}$ zwei aufgespaltene Signale als AB-System mit einer Kopplung von 6 H bei 1,43/1,55 und 3,61/3,71 ppm. Die Methylengruppe aus der Estergruppierung ergibt ein Quartett um 5,68 ppm und das entsprechende Methylsignal liegt als Triplet bei 8,65 ppm. Die an der Exocyclischen Doppelbindung befindliche Methylgruppe gibt ein Singulett bei 7,83 ppm. Da durch die exocyclische Doppelbindung cis-trans-Isomere entstehen können, sind die exocyclischen Signale zusätzlich schwach aufgespalten.

1.3.3 Massenspektrum des 5-Oxo-2-(6-methyl, 6-carboäthoxi)-methylen-3,4-dihydro-furans

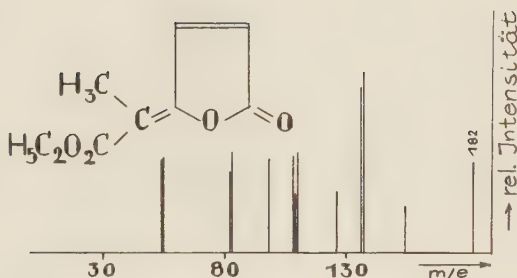
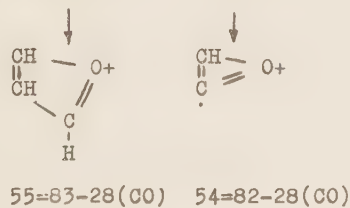
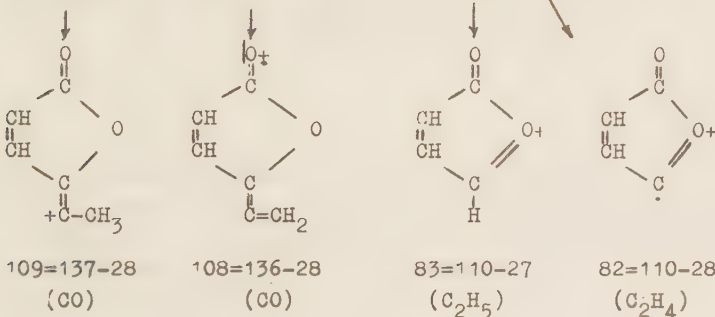
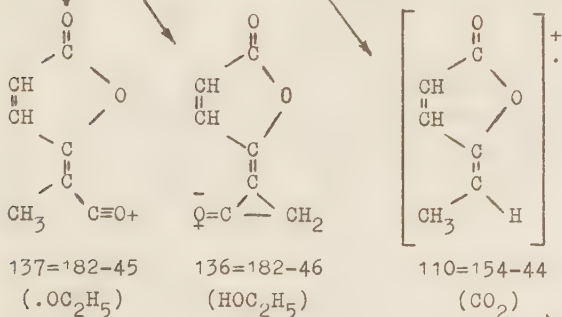
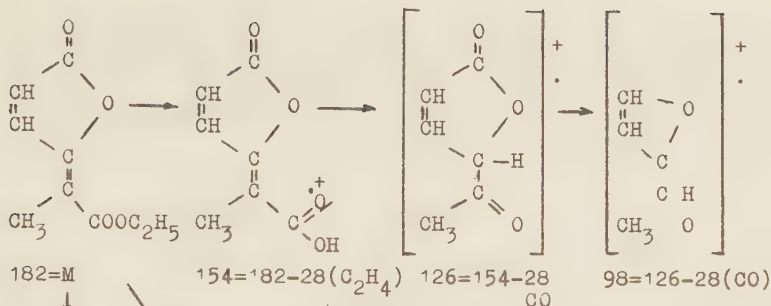


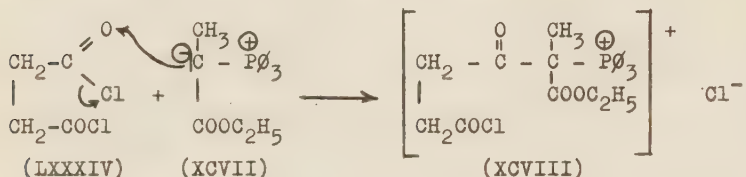
Abb. 3

Im Massenspektrum befindet sich der Molekularpeak wie erwartet bei der Massenzahl 182. Das Molekül fragmentiert über eine Reihe charakteristischer Bruchstücke. Es tritt jedoch nicht, wie erwartet, eine Fragmentierung des Lactonringes ein, sondern es wird die Estergruppierung abgebaut. Als Ursache dafür muß man annehmen, daß die exocyclische Doppelbindung den Lactonring stabilisiert.

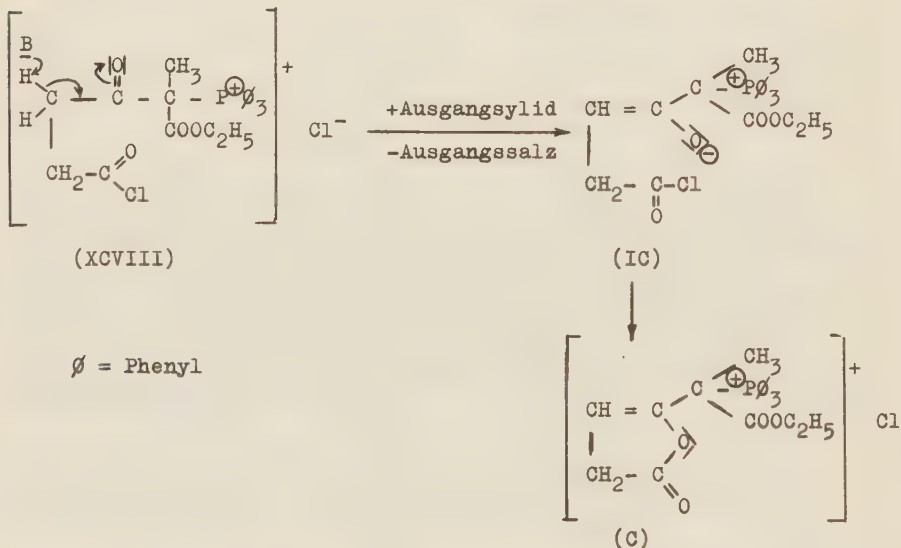
Das folgende Zerfallsschema zeigt das Zustandekommen der charakteristischen Banden im Massenspektrum von 5-Oxo-2-(6-methyl, 6-carboäthoxy)-methylen-3,4-dihydro-furan.



Die Entstehung von 5-Oxo-2-(6-methyl, 6-carboäthoxi)-methylen-3,4-dihydro-furan kommt durch eine wie im Schema 1.1.2 (s.S. 23) beschriebene Reaktionsfolge zustande. Als ersten Reaktionsschritt nimmt man dabei einen nucleophilen Angriff des Ylids (XCVII) auf die Carboxylgruppe an.

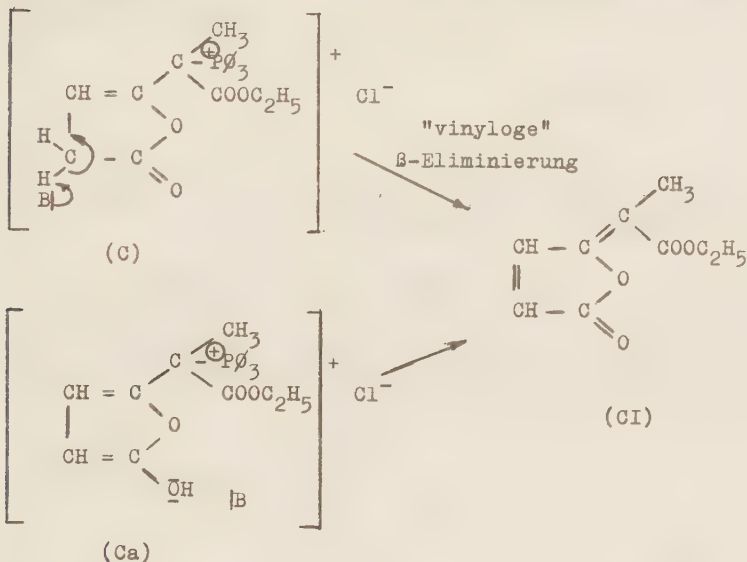


Die Eliminierung eines Protons aus der γ -Stellung führt zu einem Betain (IC), das leicht eine nucleophile Verdrängung des Halogenids zu einem cyclischen Phosphoniumsalz (C) eingeht.



Eine mögliche Tautomerie führt hier zu einem Hydroxyphospho-

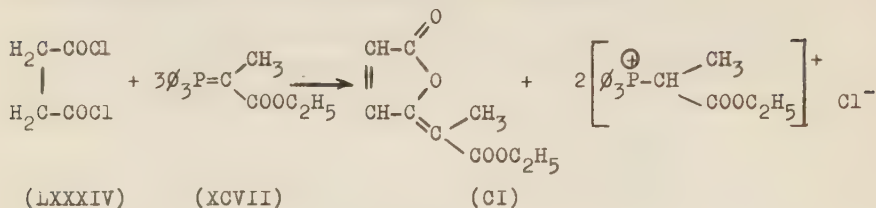
niumsalz. Weitere Halogenwasserstoffabspaltung gibt sowohl aus (C) als auch aus (Ca) das gleiche Endprodukt (CI). Das Ylid wird dabei verbraucht und es entsteht Ausgangssalz.



Eine Polymerisation, wie sie offensichtlich bei (XCVI) auftritt, überwiegt nicht, weil bei der Verbindung (CI) an der exocyclischen Doppelbindung kein Wasserstoffatom vorhanden ist. (Vergleichsweise sind Allene ohne H-Atome stabiler als Allene mit H-Atomen an der Doppelbindung.⁶⁷⁾

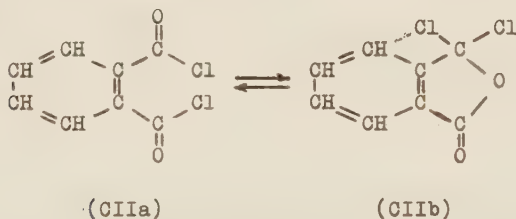
67) P.P. Montijn, H.M. Schmidt, J.H. v. Boom, H.J.T. Bos, L. Brandsma, F.J. Arens, Rec. Trav. Chim. 84, 271 (1965)

Demzufolge ergibt sich folgende Bruttoreaktion:



1.4 Tautomeriemöglichkeiten von Succinylchlorid und anderen bifunktionellen Säurechloriden

Bei den Chloriden der Dicarbonsäuren kann eine innermolekulare Umlagerung auftreten. Am längsten bekannt ist diese Tautomeriemöglichkeit beim Phthalylchlorid.⁶⁸⁾ Hier konnte neben der symmetrischen offenen Form (CIIa) auch die asymmetrische geschlossene Form (CIIb) erhalten werden.⁶⁹⁾



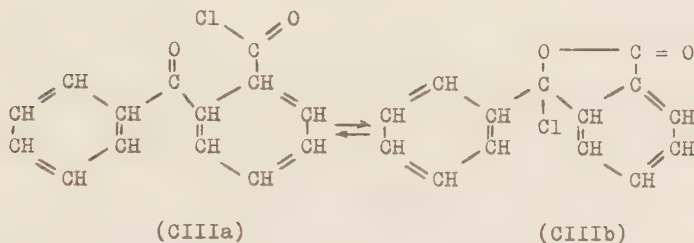
Nach Untersuchungen von G. Stoll⁷⁰⁾ ist die Lactonisierung

68) E. Ott, Liebigs Ann. Chem. 392, 245 (1912)

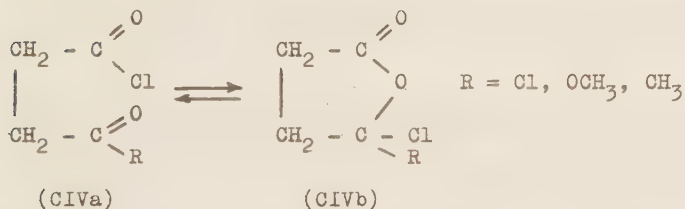
69) A. v. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 202, 50 (1880)

70) G. Stoll u. Mitarb., Helv. chim. Acta 42, 1085 (1959)

nicht nur auf Bissäurechloride beschränkt. Bei der Diskussion der Verbindungen (CIIIIa) und (CIIIIb) entscheidet er sich für (CIIIIb), da nur hier eine einzige Carbonylschwingung im IR-Spektrum bei 1792 cm^{-1} auftritt, obwohl zwei Banden erwartet wurden.

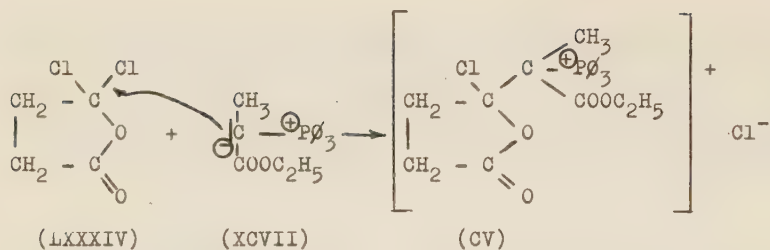


Beim Succinylchlorid und seinen Pseudo-estern sind ebenfalls tautomere Gleichgewichte möglich.⁷¹⁾ Bei frisch destilliertem Succinylchlorid zeigten NMR-Untersuchungen nur das Vorliegen der offenen Form. Die Pseudoester wurden aber auch in cyclischen Formen gefunden.

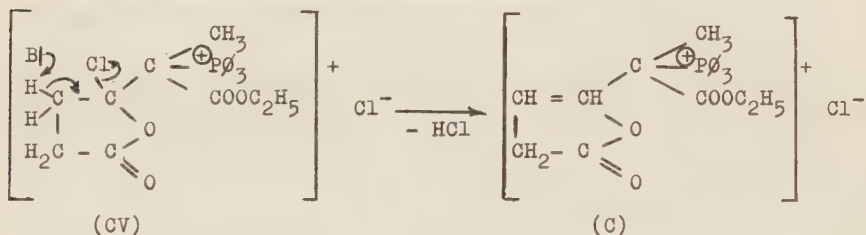


Das Vorliegen einer der beiden Formen (CIVa) oder (CIVb) ist bei der Reaktion mit Phosphinalkylenen ohne Bedeutung, da die gleichen Intermediärprodukte entstehen. Das Beispiel der Umsetzung von Succinylchlorid (LXXXIV) mit Carboäthoxitriphenylphosphinäthylid (XCVII) soll dies zeigen:

71) G. Schmid, L. S. Weiler, Can. J. 42, 1242 (1965)



Der erste Reaktionsschritt stellt hier eine C-Alkylierung zu dem cyclischen Salz (CV) dar. Aus diesem gibt Halogenwasserstoffabspaltung das gleiche Phosphoniumsalz (C), wie es bei der Umsetzung nach Formelschema 1.3 auftritt.

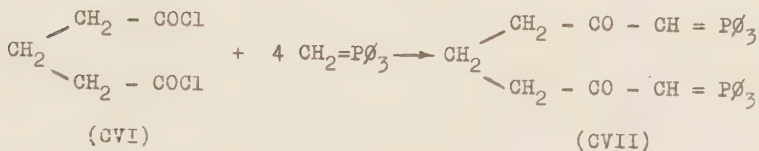


Die weiteren Reaktionsschritte laufen dann ebenso wie auf Seite 32 beschrieben ab.

Somit führt sowohl die offene Form (CVa) als auch die tautomere cyclische Form (CIVb) des Succinylchlorids bei der Umsetzung mit Triphenylphosphin-carboäthoxy-äthylen zum gleichen Endprodukt.

2.1 Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit Glutarylchlorid

Auch hier sollte wie beim Schema 1.1 (S. 21) ein resonanzstabilisiertes bisacyliertes Ylid (CVII) erhalten werden.



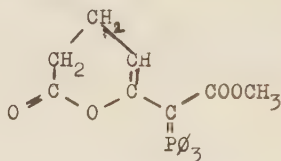
Es zeigte sich ebenfalls, daß die Reaktion nicht zu dem erwarteten Produkt führt. Beim Vereinigen äquivalenter Mengen an Säurechlorid und Ylid unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß entsteht sofort ein violettschwarzes Polymeres. Nach der Aufarbeitung konnten lediglich Ausgangssalz und Phosphinoxid neben etwas Triphenylphosphin identifiziert werden.

Man kann annehmen, daß das Triphenylphosphinmethylen aus dem Glutarylchlorid Halogenwasserstoff abspaltet. Das entstehende Zwischenprodukt liefert dann die entstehenden Polymeren. (vgl. Reaktionsschema 1.1.1, S. 22).

2.2 Umsetzung von Triphenylphosphin-carbomethoxi-methylen und Glutarylchlorid

Bei dieser Umsetzung werden die beiden Komponenten im molaren Verhältnis von 3:1 in absolutem Benzol eingesetzt. Sofort beginnt sich das dem Ylid entsprechende Phosphoniumsalz abzuscheiden. Es konnten 62 % an Ausgangssalz isoliert werden. Das entspricht zwei Mol an eingesetztem Ylid. Aus der farblosen Benzollösung erhält man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 92 % einer schwach gelblichen kristallinen Substanz.

Die spektroskopische Strukturaufklärung ergibt das Vorliegen des Triphenylphosphin- -(3,4-dihydropyranon-2, yl-6)- carbomethoxy-methylens (CXII).



2.2.1 IR-Spektrum

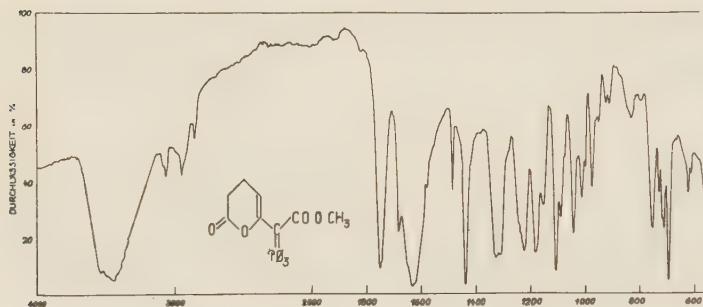


Abb. 4

Im IR-Spektrum ist eine große Anzahl von Banden festzustellen. Bei 3060, 2945 und 2850 cm^{-1} befinden sich die ν_{CH} -Valenzschwingungen des aromatischen und aliphatischen C-H-Anteils des Moleküls. Die starke Bande bei 1750 cm^{-1} ist der C=O-Lacton-, die spitze Schwingung bei 1680 cm^{-1} der C=C- und die starke Bande bei 1630 cm^{-1} der Ester-carbonylschwingung zuzuordnen. Besonders interessant ist weiter die bei 835 cm^{-1} auftretende wag-Schwingung der im Lactonring befindlichen -CH=C-Doppelbindung. Weiterhin treten die drei typischen Banden aus der Triphenylphosphingruppe bei 7, 9 und 10 μ auf, die auch die δ_{CH} -Schwingungen zwischen 755 und 695 cm^{-1} der Phenyle und bei 540 und 520 cm^{-1} die out-of-plane-Ringschwingungen verursacht.

2.2.2 NMR-Spektrum

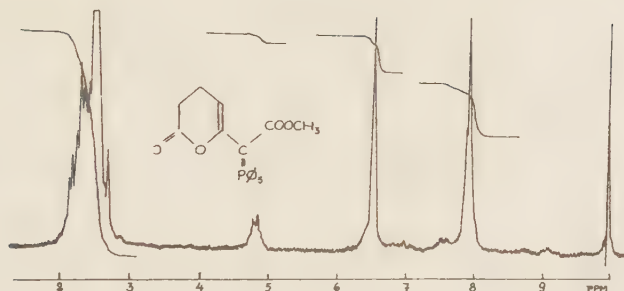


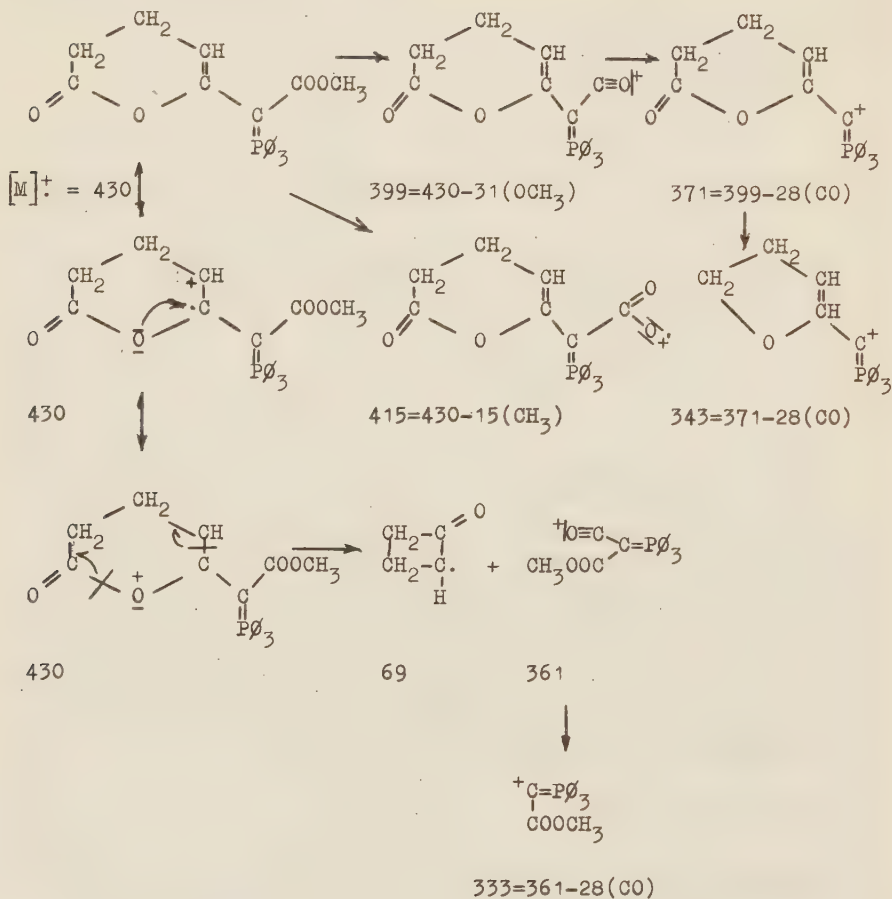
Abb. 5

Das ^1H -NMR-Spektrum, die Substanz wurde in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard vermessen, zeigt für die beiden CH_2 -Gruppen des Lactonrings ein starkes Signal bei 7,97 ppm, das schwach zu einem Dublett aufgespalten ist. Daran schließt sich das Singulett für die Ester-methylgruppe bei 6,56 ppm. Das der Doppelbindung zugehörige Proton gibt ein Multiplett mit geringer Kopplungskonstante um 4,84 ppm. Die Phenylprotonen des Triphenylphosphins beschließen das Spektrum mit einem Multiplett bei 2,55 ppm. Die Protonenintegration ergibt das erwartete Protonenverhältnis von 4:3:1:15.

2.2.3 Massenspektrum

Der Massenpeak für das Molekülion liegt bei der Massenzahl 430 und stimmt so überein mit dem errechneten Wert für das Molekulargewicht der Verbindung. Das Molekül fragmentiert unter Abbau der Estergruppe. Daran schließt sich ein Auf-

brechen des Lactonrings an. Im einzelnen können folgende Bruchstücke zugeordnet werden:



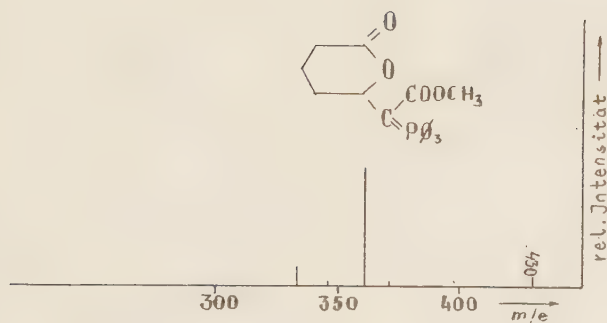
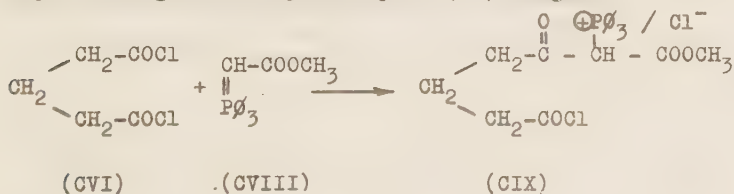
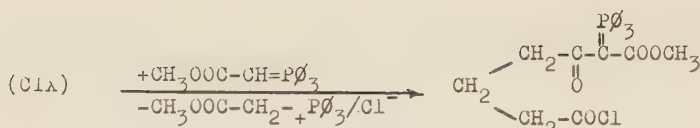


Abb. 6

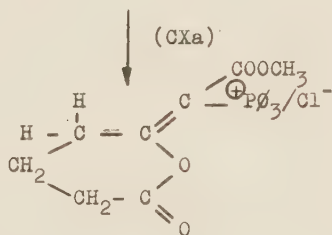
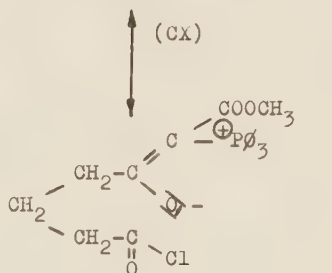
Für das Entstehen des Produktes (CXII) kann folgender Mechanismus angenommen werden:

Der nucleophile Angriff des Ylids (CVIII) führt zu einem Phosphoniumsalz (CIX), das mit einem weiteren Ylid (CVIII) unter Umylidierung zum Phosphinalkylen (CX) reagiert.

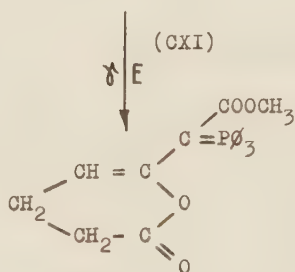




Die weitere Umsetzung kann aus der mesomeren Form von (CX) erfolgen. Es entsteht das cyclische Phosphoniumsalz (CXI).

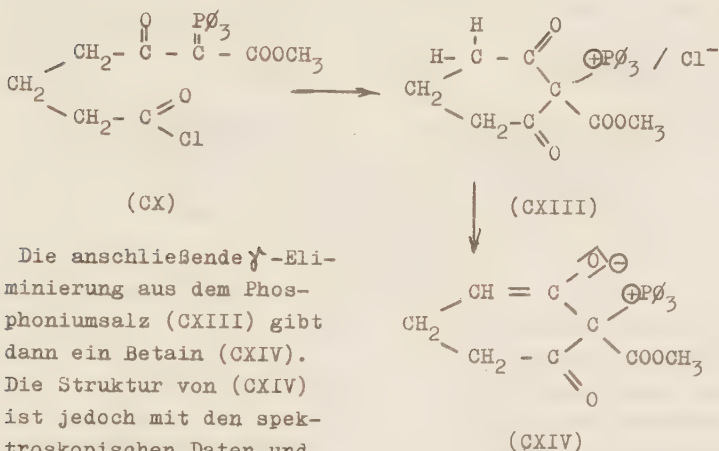


Durch γ -Eliminierung mit dem 3. Mol Ylid (CVIII) bildet sich aus dem Phosphoniumsalz (CXI) Triphenylphosphin- (3,4-dihydropyranon-2,yl-6)-carbo-methoximethylen (CXII) als Endprodukt.



(CXII)

Eine intramolekulare Acylierung des Ylids (CX) nach folgendem Ablauf wäre ebenfalls denkbar:

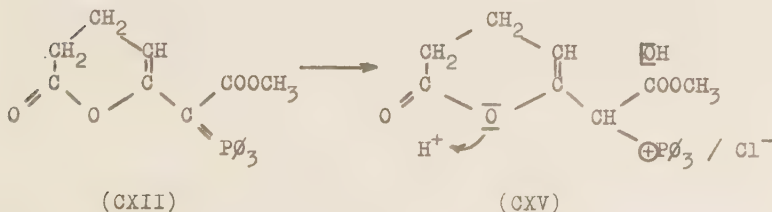


Die anschließende γ -Eliminierung aus dem Phosphoniumsalz (CXIII) gibt dann ein Betain (CXIV). Die Struktur von (CXIV) ist jedoch mit den spektroskopischen Daten und der weiteren Reaktion

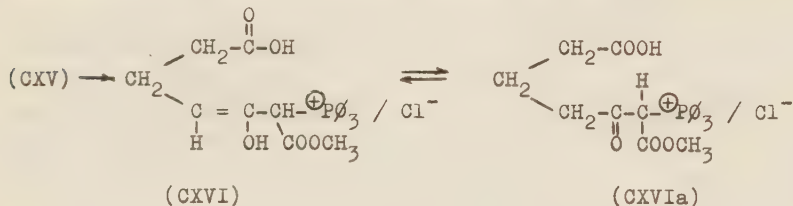
der gefundenen Substanz nicht in Übereinstimmung zu bringen. Außerdem spricht gegen eine solche Reaktion das Verhalten von Yliden wie (CXIV). Sie haben in Nachbarschaft zwei Carbonylgruppen und sind dadurch sehr stabil und reaktionsträge.

2.2.4 Umsetzung von Triphenylphosphin- α -(3,4-dihydropyranon-2, yl-6)-carbomethoximethylen mit Halogenwasserstoff

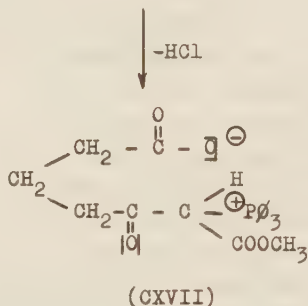
Beim Versetzen von (CXII) mit $1/2$ n HCl entsteht zunächst eine klare Lösung des Phosphoniumsalzes (CXV).



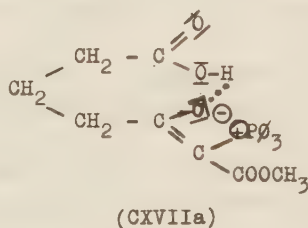
Nach kurzer Zeit fällt aus dieser Lösung ein kristallines Salz an. Dazu muß man annehmen, daß der Lactonring sich geöffnet hat. Das entstehende Produkt (CXVI) ist wegen seiner Carboxylgruppe im sauren Milieu schwer löslich.



Nach dem Trocknen im Hochvakuum war in der Verbindung kein Halogen mehr nachzuweisen. Das bedeutet, daß bei vermindertem Druck aus (CXVI) unter Halogenwasserstoffabspaltung das Betain (CXVII) entstanden ist. Dieses kann in mehreren tautomeren Formen vorliegen, wie z.B. (CXVIIa).



Die Struktur dieser Verbindung wurde auch hier mit spektroskopischen Methoden geklärt.



C=C zuzuordnen. Aus diesem Grund kann man auch keine C=O und C=C -Doppelbindungen isoliert betrachten. Die weiteren Banden entsprechen im wesentlichen dem entsprechenden Teil des Lactonylids.

2.2.4.2 H^1 -NMR-Spektrum:

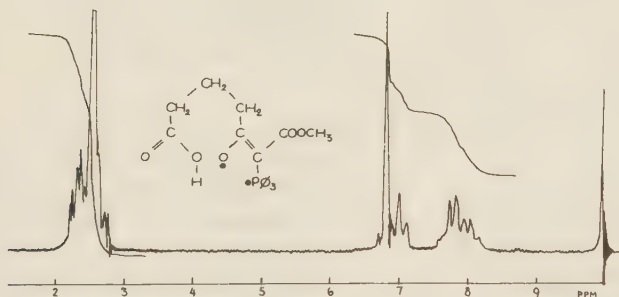


Abb. 8

Das in $CDCl_3$ mit TMS als innerem Standard aufgenommene Spektrum zeigt für die drei verschiedenen CH_2 -Gruppen drei Signale bei 7,55 , 8,24 und 6,98 ppm. Für die drei Methylprotonen der Estergruppierung erscheint ein scharfes Singulett bei 6,81 ppm. Bei 2,43 ppm befindet sich das Multipllett der Triphenylphosphingruppe. Die Integration stimmt mit der gefundenen Struktur überein.

Da das die Wasserstoffbrückenbindung verursachende Proton an sieben verschiedenen mesomeren bzw. tautomeren Formen anteilig werden kann, läßt es sich im Spektrum nicht mehr nachweisen.

2.2.4.3 Massenspektrum:

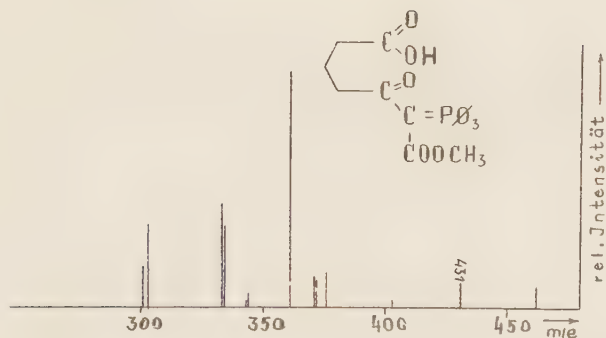
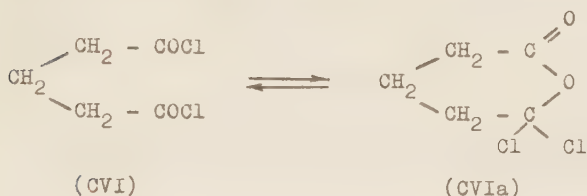


Abb. 9

Das Massenspektrum weist in seinem oberen Bereich zwei intensive Signale bei 462 und 431 auf. Weiter ist ein kleiner Peak bei 448 festzustellen. Der rechnerische Wert des Molekulargewichts der Verbindung beträgt 448. Daß dieses Signal mit kleinerer Intensität auftritt, ist darauf zurück zu führen, daß das Molekülion schnell die OH-Gruppe abgibt und in die stabile Lactonform übergeht. Das Vorkommen der Massenzahl 462 ist lediglich damit zu erklären, daß unter den Aufarbeitungsbedingungen von (CXVII) eine geringe Menge (5 %) Bismethylester (CXVIII) durch Zugabe von Methanol entstanden ist.

Neben dem großen Überschuß an (CXVII) ist (CXVIII) NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar.

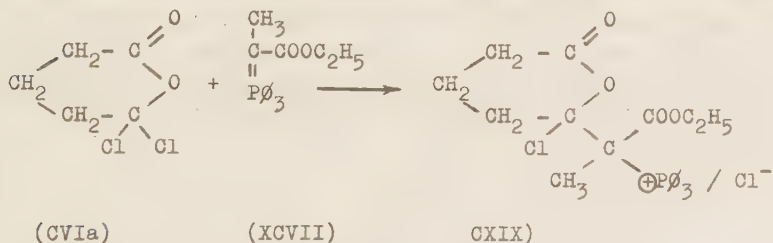
Über das Vorliegen des Glutarylchlorids in einer cyclischen Form gibt es in der Literatur keine Anhaltspunkte. Man kann jedoch annehmen (vgl. S. 34), daß auch hier eine cyclische Form (CVIa) mit der offenen (CVI) im tautomeren Gleichgewicht steht.



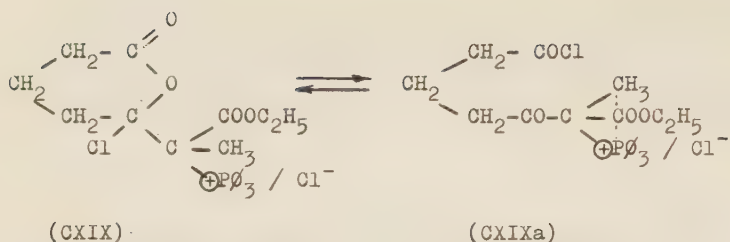
Analog zum Succinylchlorid (s.S. 35) ist es ebenfalls gleich, welche der beiden Formen mit dem Ylid reagiert. Man erhält die gleichen Endprodukte.

2.3 Umsetzung von Glutarylchlorid mit Triphenylphosphin-carboäthoxyäthylen

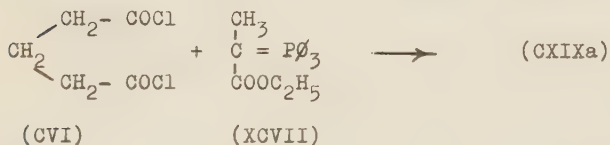
Speziell in diesem Fall erklärt eine Reaktion des cyclischen tautomeren Glutarylchlorids (CVIa) das Entstehen des erhaltenen Reaktionsproduktes. Die Umsetzung von Glutarylchlorid (CVI) mit Triphenylphosphincarboäthoxyäthylen (XCVII) wird in absolutem Benzol vorgenommen und läuft im molaren Verhältnis 1 : 1 ab. Die Alkylierung des cyclischen Säurechlorids (CVIa) führt zu einem β -Halogen-phosphoniumsalz (CXIX) als Reaktionsprodukt.



Es ist vorstellbar, daß das Phosphoniumsalz (CXIX) ebenfalls mit seiner offenen Form (CXIXa) im tautomeren Gleichgewicht steht.



(CXIXa) entsteht auch als erstes Produkt bei der Reaktion des offenkettigen Säurechlorids (CVI) mit dem Ylid (XCVII).



Allerdings müßte man annehmen, daß beim Vorliegen der offenen Form des Phosphoniumsalzes (CXIXa) eine Zweitacylierung der intakten Säurechloridgruppe stattfindet. Ebenso ist aus der cyclischen Form zu verstehen, daß infolge sterischer Hinderung keine β -Eliminierung vor sich geht. Deshalb bleibt die Reaktion auf der Stufe des Phosphoniumsalzes (CXIXa) stehen. Auch ein Überschuß an Ylid bis zu 300 % bewirkt keine β -Eliminierung.

Bei der Aufarbeitung wird das am Tetrahydropyranring befindliche Chloratom durch Hydrolyse mit einer OH-Gruppe substituiert. Die Aufklärung der Struktur ergibt das Vorliegen des 1-(Tetrahydropyranon-2, -ol-6, -yl-6)-1-carboäthoxy-äthyl-triphenylphosphoniumchlorids (CXX).

2.3.1 IR-Spektrum:

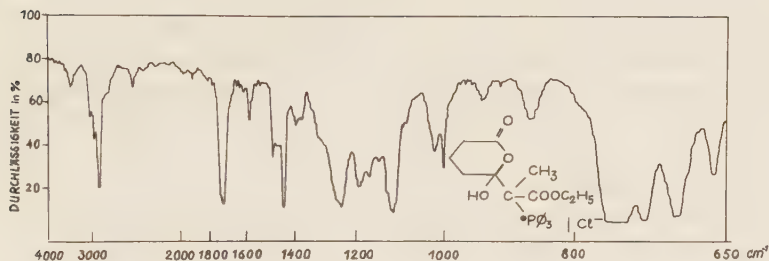


Abb. 10

Das Vorliegen der breiten, leicht aufgespaltenen Bande bei 2900 cm^{-1} ist der CH-Schwingung zuzuordnen. An ihrem breiteren Verlauf ist die OH-Gruppe am Lactonring bzw. die offene Form beteiligt. Die Valenzschwingung der C=O -Doppelbindung aus Ester-, Lacton- bzw. Säureanteil ist der breiten und starken Bande bei 1700 cm^{-1} zuzuschreiben. Die C-O -Einfachschwingung ist im Bereich von $1125 - 1290\text{ cm}^{-1}$ vorhanden.

2.3.2 NMR-Spektrum:

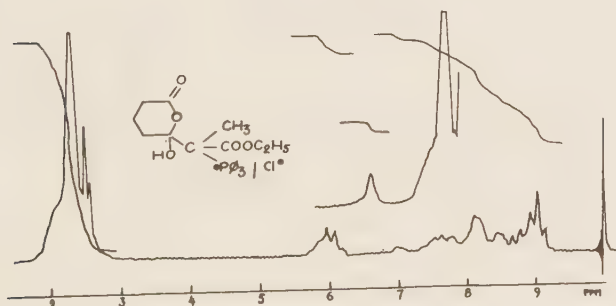


Abb. 11

Das H^1 -NMR-Spektrum weist bei 9,03 ppm ein Triplet auf, das der Methylgruppe aus dem Ester entspricht. Daran anschließt sich bei 8,32 ppm das Dublett für die isolierte CH_3 -Gruppe. Die durch die Phosphorkopplung hervorgerufene Kopplungskonstante beträgt 6 Hz. Die Estermethylengruppe gibt ein schlecht aufgespaltenes Quartett bei 6,0 ppm. Darunter liegen die Signale der Methylengruppen aus dem Lactonring. Die Phenyle aus dem Triphenylphosphin geben ein Multiplett bei 2,30 ppm. Die lactonständige Hydroxylgruppe ist durch ein Singulett bei 0,45 ppm nachweisbar. Die Integration stimmt für die genannten Molekülteile untereinander überein.

Beim Versetzen der Substanz mit schwerem Wasser wird die Hydroxylgruppe ausgetauscht. Sie zeigt daher kein Signal mehr im Spektrum. Ein weiterer Effekt tritt insofern auf, als jetzt die Signale klarer gezeichnet werden. Bezüglich der anderen Signale lassen sich keine Veränderungen feststellen.

2.3.4 Massenspektrum:

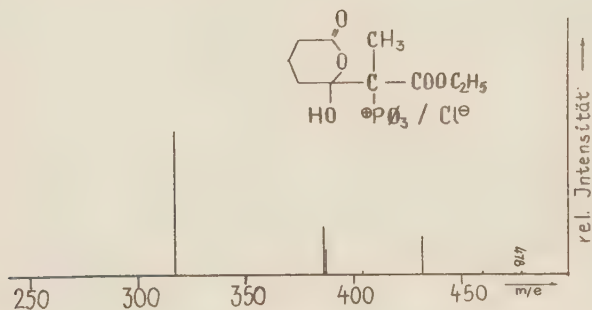


Abb. 12

2.4 Elektrolyse von 1-(tetrahydropyranon-2, ol-6, yl-6)-1-carboäthoxiäthyltriphenylphosphoniumchlorid

Man löst die Verbindung (CXX) in Wasser und elektrolysiert bei 2 A, 24 V in der Elektrolyseapparatur⁷²⁾. Dabei entsteht neben Triphenylphosphin ein Dicarbonsäurehalbester. Mit Hilfe molekülspektroskopischer Methoden wurde die Substanz als 5-Oxo-6-methyl-pimelinsäure-7-äthylester erkannt.

2.4.1 IR-Spektrum:

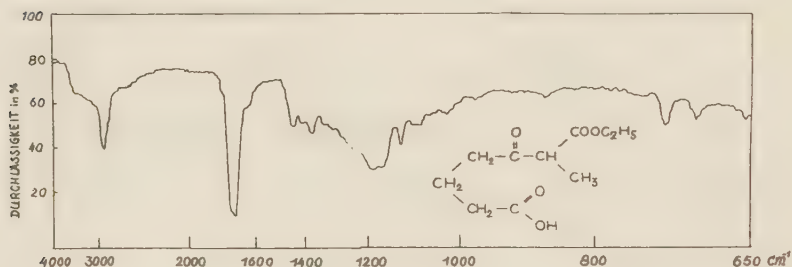


Abb. 13

Das IR-Spektrum zeigt bei 2900 cm^{-1} als starke Bande mit breitem Verlauf die CH-Schwingung und das Vorliegen der OH-Gruppe aus der Säure. Die sehr starke und breite Bande bei 1710 cm^{-1} , mit einer leichten Schulter versehen, ist als die C=O-Valenzschwingung der Säure und des Esters anzusehen. Typisch für die C-O-Schwingung aus Estern ist der Teil des Spektrums im Bereich zwischen 1290 und 1125 cm^{-1} .

72) L. Horner, A. Mentrup Liebigs Ann. Chem. 646, 49 (1961)

2.4.2 NMR-Spektrum:

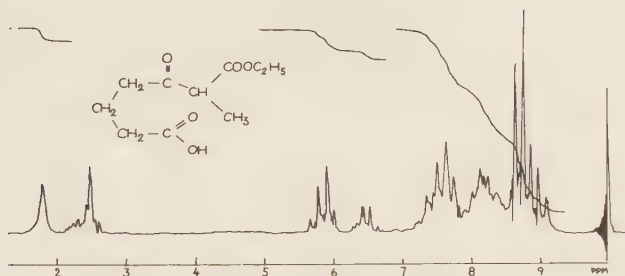


Abb. 14

Das ^1H -NMR-Spektrum des Elektrolyseproduktes gibt für das Säureproton ein Singulett bei 1,8 ppm. Die Estermethylen-
gruppe zeigt ein unregelmäßiges Quartett bei 5,8 ppm. Die
Estermethylgruppe tritt als Triplet bei 8,75 ppm auf. Dar-
an an schließt sich das Multiplett des tertiären Protons
am C-6. Die benachbarte Carboxylgruppe verschiebt die C-2
Protonen zu niedrigen Werten. Das Multiplett liegt bei 7,50
ppm. Bei dem Signal der Methylengruppe, die der Ketogruppe
benachbart ist, ist die Verschiebung nicht so stark. Es
liegt bei 8,15 ppm. Weiter oben im Spektrum findet man das
aufgesplante Signal der C-3 Protonen bei 8,85 ppm. Für die
Methylgruppe am C-2 erscheint ein Dublett bei 8,62 ppm.

2.4.3 Massenspektrum:

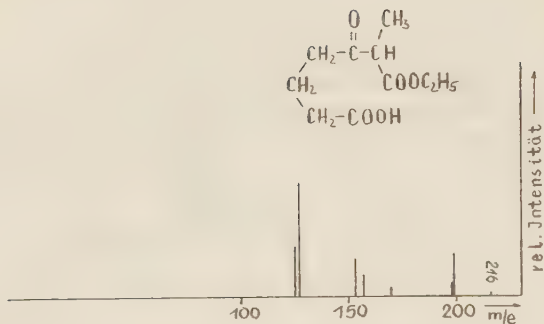


Abb. 15

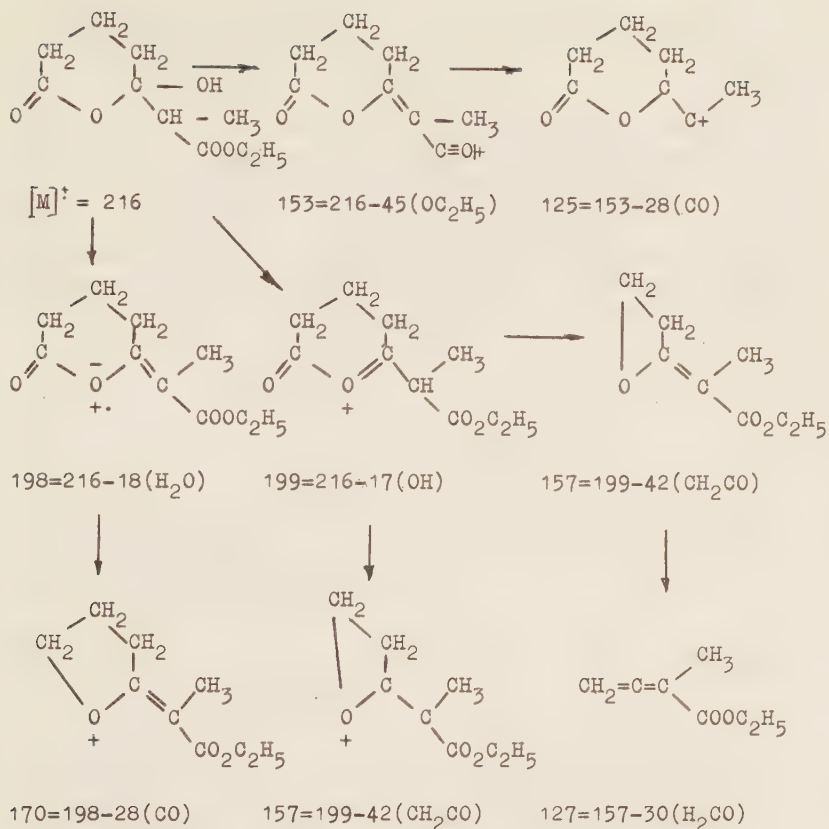
Bei der hohen Aufnahmetemperatur ist es möglich, daß neben der offenen Form die Lactonstruktur vorliegen kann.

Das Massenspektrum des Elektrolyseproduktes zeigt den Massenpeak für das Molekülion nur schwach an, da sich aus der Verbindung zuerst $17 = \text{OH}$ bzw. $18 = \text{H}_2\text{O}$ abspaltet. Der weitere Fragmentierungsverlauf ist im Schema aufgeführt.

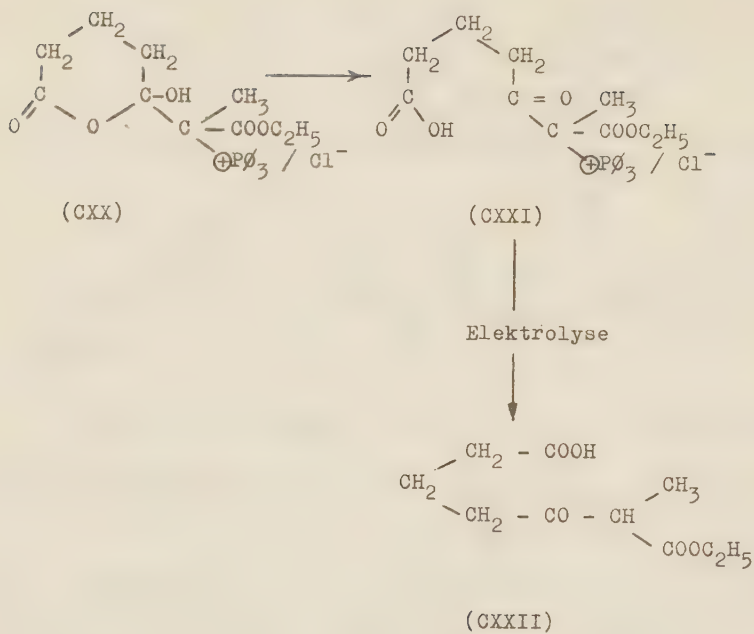
Während das Fragment 198 den normalen Lactonabbau unter Verlust von $28 = \text{CO}$ erleidet, geht die Fragmentierung von $m/e = 199$ durch Abgabe von $42 = \text{CH}_2\text{CO}$ weiter.

Ein anderer Fragmentierungsverlauf beginnt mit dem Esterabbau. Danach verliert das Molekülion zunächst $45 = \text{OC}_2\text{H}_5$ und dann $28 = \text{CO}$.

Eine andere Zerfallsmöglichkeit für $m/e = 199$ ist die Abgabe von $42 = \text{CH}_2\text{CO}$ und weiter von $30 = \text{H}_2\text{CO}$.

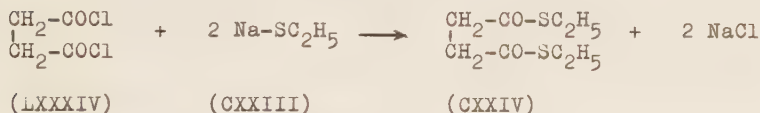


Beim Lösen des Phosphoniumsalzes (CXX) in Wasser entsteht zunächst über eine Hydrolyse ein Phosphoniumsalz der Struktur (CXXI). Die Elektrolyse dieses Salzes ergibt den Halbester (CXXII).



II. Untersuchungen über die Umsetzungen von Triphenylphosphin-alkylenen mit Bis - Thioleestern

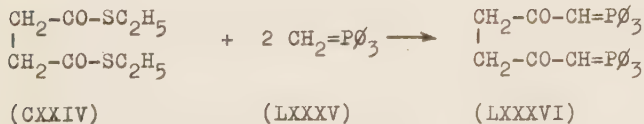
Da die Umylidierung bei der Umsetzung von Bissäurechloriden mit Triphenylphosphinmethylen nicht zu den gewünschten Bisyliden führte, wurde der Weg über aktivierte Thiolester versucht. Analog H.J. Bestmann und H. Schulz⁷³⁾ wurden Succinyl- und Glutarylchlorid mit Natrium-äthylmercaptid zu den Bisthioleestern umgesetzt. Nachstehend wird das am Beispiel des Succinylchlorids gezeigt.



Die Thiolester wurden in 70 - 75 %iger Ausbeute erhalten. Sie sind farblose, schwach riechende Flüssigkeiten, die unzersetzt im Hochvakuum destillieren.

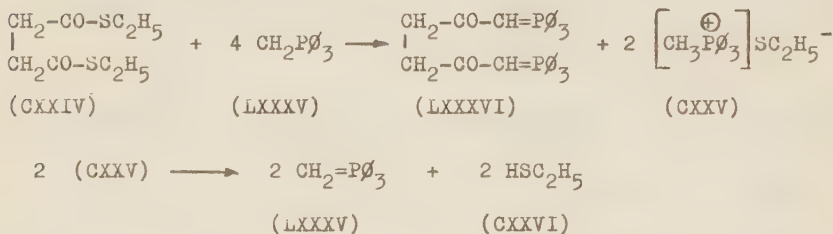
II.1 Umsetzung von Bernsteinsäure-bis-Thiol-äthylester mit Triphenylphosphinmethylen

In eine Toluollösung des nach der Natriumamidmethode hergestellten Methylids (LXXXV), das in 10 %igem Überschuß vorliegt, wird im molaren Verhältnis von 2:1 der Thiolester (CXXIV) eingetropft. Nach Verkothen des Mercaptans erhält man das Bisylid (LXXXV), das aus Toluol bereits auskristallisiert.



73) H. J. Bestmann, H. Schulz, Chem. Ber. 92, 530 (1959)

In der ersten Stufe der Reaktion werden das Bisacylalkylen (LXXXVI) und das Phosphonium-äthylthiolat (CXXV) gebildet. Das Thiolat fällt zunächst aus. Beim Erwärmen spaltet es in einer Gleichgewichtsreaktion Äthylmercaptan (CXXVI) ab, wobei das eingesetzte Ylid (LXXXV) entsteht, das wiederum mit weiterem Thiolester (CXXIV) reagieren kann und so aus dem Gleichgewicht entfernt wird.



Das in 88 %iger Ausbeute erhaltene Bisylid (LXXXV) ist eine farblose Substanz, die bei 235° unter Zersetzung schmilzt.

II.1.1 IR-Spektrum:

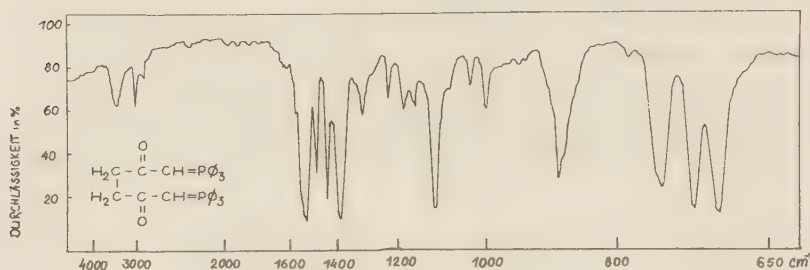
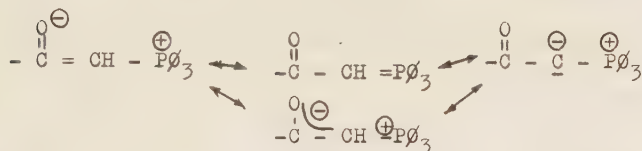


Abb. 16

Das Bisylid liegt an den Moleküleenden jeweils in folgenden mesomeren Formen vor:



Dadurch erklärt sich die stark bathochrome Verschiebung der $\nu_{\text{C=O}}$ -Doppelbindungsbande auf 1560 cm^{-1} . Gleichzeitig gehört dazu das Auftreten der $\nu_{\text{C=C}}$ -Doppelbindungsbande bei 1390 cm^{-1} . Für dieses Bisylid ist weiter die Phenylschwingung bei 1480 cm^{-1} typisch.

II.1.2 NMR-Spektrum:

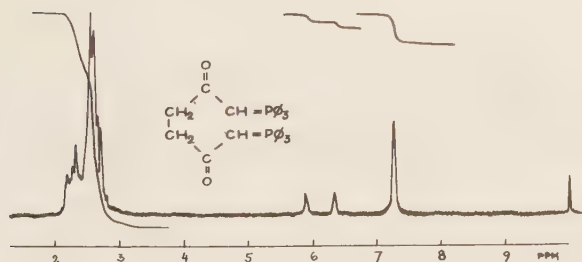


Abb. 17

Das H^1 -NMR-Spektrum zeigt ein nicht aufgespaltenes Signal bei $7,25 \text{ ppm}$, das den CH_2 -Gruppen zuzuordnen ist. Eine Auf-

spaltung des Signals ist nicht zu erwarten, da das Molekül symmetrisch gebaut ist. Das α -Proton ist durch die Phosphorkopplung aufgespalten und gibt ein Dublett bei 6,10 ppm (Kopplungskonstante $J = 12 \text{ Hz}$). Die Phenylprotonen geben das bekannte Multipllett bei 2,5 ppm. Die Integration zeigt ein Protonenverhältnis von 15:2:1 an.

II.1.3 Massenspektrum:

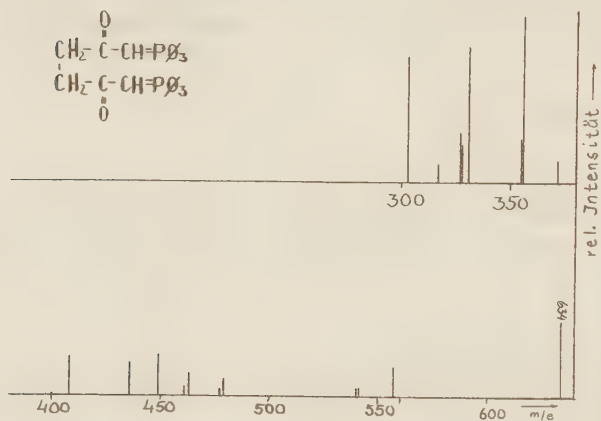
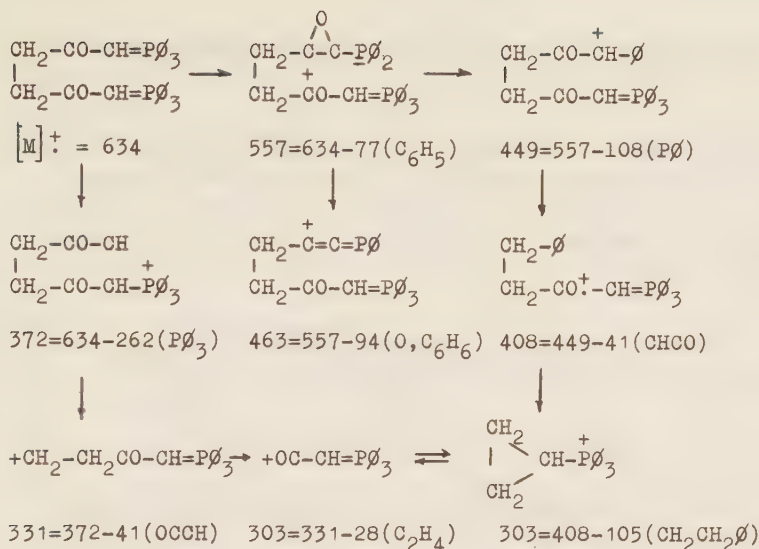


Abb. 18

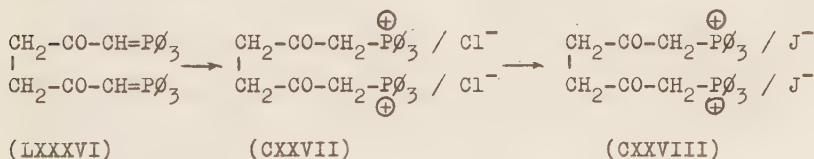
Das Massenspektrum weist den Massenpeak bei 634 aus. Die Hauptfragmentierungen lassen sich aus dem nachstehenden Schema entnehmen.

Charakteristisch ist weiter das Auftreten des doppelt geladenen Molekülions $M^{2+} = 317,5$.



II.1.4 Phosphoniumsalzbildung

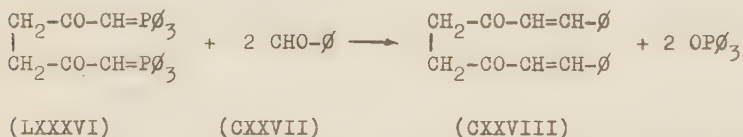
Versetzt man das Bisylid (LXXXVI) mit verdünnter Salzsäure, so entsteht eine klare Lösung des Phosphoniumchlorids, das durch Zugabe von Natriumjodid als schwer lösliches Phosphoniumjodid ausfällt.



Es schmilzt bei 294°, ist kristallin und zersetzt sich beim Stehenlassen am Tageslicht.

II.2 Umsetzung von Succinylbistriphenylphosphinmethylen mit Benzaldehyd

Benzaldehyd (CXXVII) und Succinylbistriphenylphosphinmethylen (LXXXVI) werden zwei Stunden in absolutem Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird über Al_2O_3 chromatographiert. Man erhält in 27 %iger Ausbeute das Wittigprodukt (CXXVIII).



Das farblose 1,8-Diphenyl-octadien-1,7-dion-3,6 ist kristallin und schmilzt bei 124° .

II.2.1 IR-Spektrum:

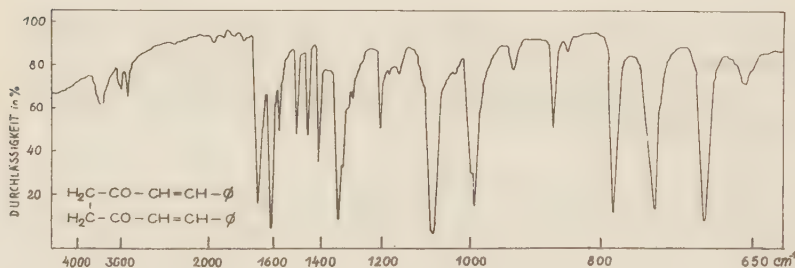


Abb. 19

Charakteristisch sind die Banden bei 1675 cm^{-1} für die CO^- und bei 1615 cm^{-1} für die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Valenzschwingungen.

II.2.2 NMR-Spektrum:

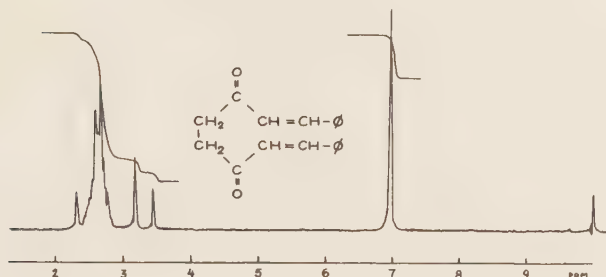


Abb. 20

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man bei 6,96 ppm das nicht aufgespaltene Signal für die CH_2 -Gruppen. Wegen der Symmetrie des Moleküls ist das zu erwarten. Die Protonen an der Doppelbindung bilden ein AB-System, das sich bei 2,31/2,58 ppm und 3,18/3,42 ppm befindet. Die Phenylprotonen geben ein Multiplett bei 2,67 ppm. Die Integration zeigt ein Protonenverhältnis von 1:11:2:4. Da das eine Methylenproton im Phenylmultiplett seinen Platz hat, stimmt die Integration mit der Interpretation überein.

II.2.3 Massenspektrum:

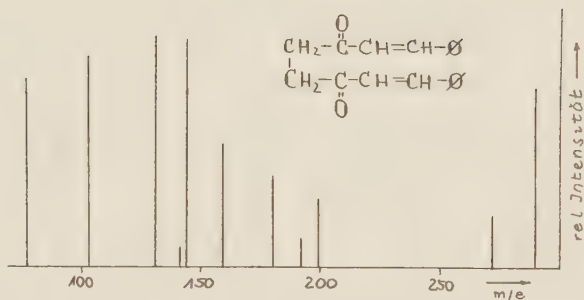
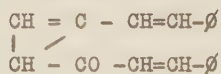
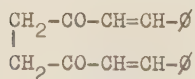


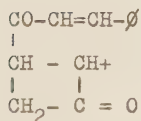
Abb. 21

Das Massenspektrum weist den Massenpeak aus bei der Massenzahl 290. Von hier aus fragmentiert die Verbindung wie folgt:

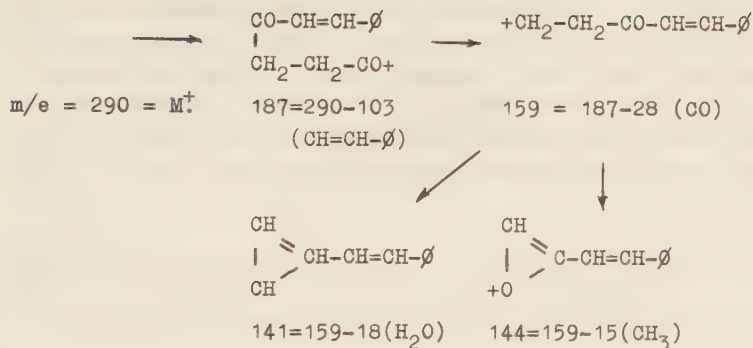


$$[M]^+ = 290$$

$$272 = 290 - 18(\text{H}_2\text{O})$$



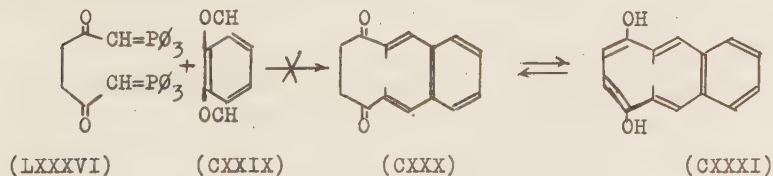
$$199 = 290 - 91(\text{CH}_2\text{-}\emptyset)$$



Zu den angeführten Bruchstücken lassen sich aus dem Massenspektrum weiterhin das Styrolion mit der Massenzahl 180 und daraus das Phenylion mit der MZ 77 erkennen.

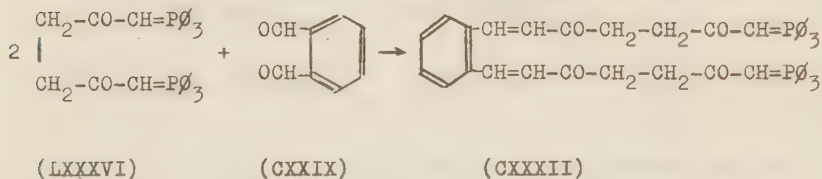
II.3 Umsetzung von Succinylbistriphenylphosphinmethylen mit o-Phthalaldehyd

Bei dieser Umsetzung sollte, genügend große Verdünnung der Reaktionspartner vorausgesetzt, unter Ringschluß das bicyclische Dion (CXXX) entstehen. Das Dion ist interessant, weil aus ihm durch Tautomerisierung ein nicht überbrücktes 10 π -Elektronensystem entstehen könnte (CXXXI)⁷⁴⁾.

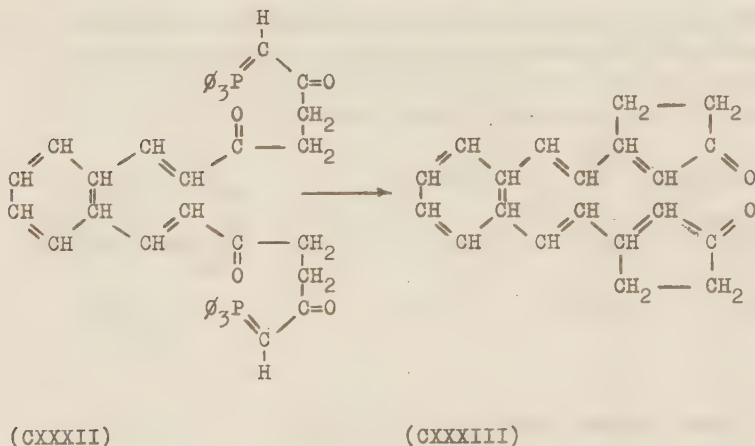


74) E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965)

Da die sich cis-ständig gegenüber stehenden Protonen einander sehr nahe sind, wie sich am Dreidingmodell zeigen läßt, ist die Entstehung dieses Produkts (CXXX) energetisch ungünstig. Die Reaktion nimmt deshalb einen anderen Verlauf. Der o-Phthalaldehyd (CXXIX) reagiert mit zwei Molen Bisylid (LXXXVI) unter intermolekularer Wittig-Reaktion.



Das entstandene Zwischenprodukt (CXXXII) geht eine weitere, intramolekulare Wittig-Reaktion unter Bildung von zwei Cyclopentenonringen ein. Als Endprodukt (CXXXIII) erhält man unter doppelter Wittig-Reaktion 1,2-Di-(β -(1-cyclopenten-1, on-3)-vinyl)-benzol.



Nach dem Verdünnungsprinzip wurden die Komponenten im molaren Verhältnis von 2:1, jeweils in viel Äthanol gelöst, langsam in siedenden Alkohol getropft. Nach dem Abtrennen des Phosphinoxids durch Chromatographieren über Aluminiumoxid erhält man das bei 224° schmelzende, in farblosen Kristallen anfallende 1,2-Di-(β -(1-cyclopenten-1, on-3)-vinyl)-benzol in 19 %iger Ausbeute.

II.3.1 IR-Spektrum:

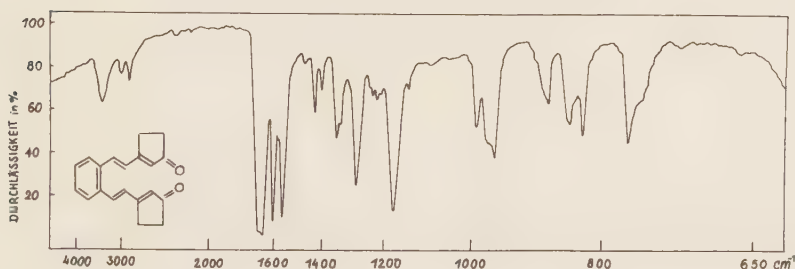


Abb. 22

Die bei 1667 cm^{-1} auftretende Bande ist der Carbonylgruppe im Cyclopentenonring zuzuordnen, die durch die Konjugationskette zu so einem relativ tiefen Wert verschoben ist. Die 1608 cm^{-1} Bande entspricht der Aromatenschwingung. Die Valenzschwingung der konjugierten Doppelbindungen erscheint bei 1563 cm^{-1} . Besonders charakteristisch ist weiter die Bande bei 960 cm^{-1} . Sie beweist das Vorliegen der trans-Verknüpfung bei den konjugierten Doppelbindungen.

II.3.2 NMR-Spektrum:

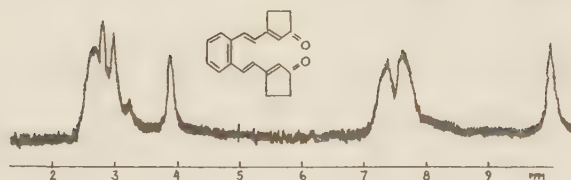


Abb. 23

Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung wurde die Aufnahme in deuteriertem Brombenzol bei 138° vorgenommen, wobei TMS als innerer Standard verwendet wurde. Durch die ungleiche Nachbarschaft werden die CH₂-Protonen im Cyclopentenonring aufgespalten. Sie geben Signale bei 7,60 und 7,40 ppm. Die drei an den konjugierten Doppelbindungen befindlichen Protonen geben Signale bei 2,8 , 3,0 und 3,9 ppm. Das Multiplett der Phenylprotonen hat sein Maximum bei 2,7 ppm. Die Integration stimmt mit der angegebenen Struktur überein.

II.3.3 Massenspektrum:

Das Massenspektrum zeigt bei $m/e = 290$ den Peak für das Molekülion. Das entspricht dem als Molekulargewicht errechneten Wert. Die wichtigsten Bruchstücke aus dem Fragmentierungsverlauf sind in nachstehendem Schema aufgeführt.

Das doppelt ionisierte Molekülion ist nachweisbar bei $m/e=145$.

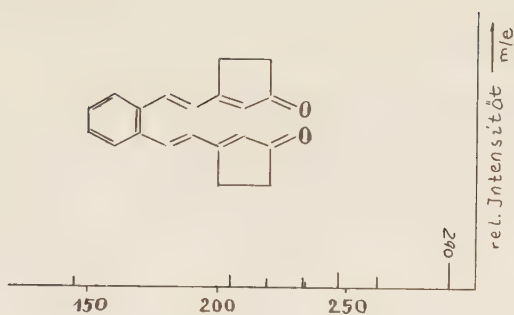
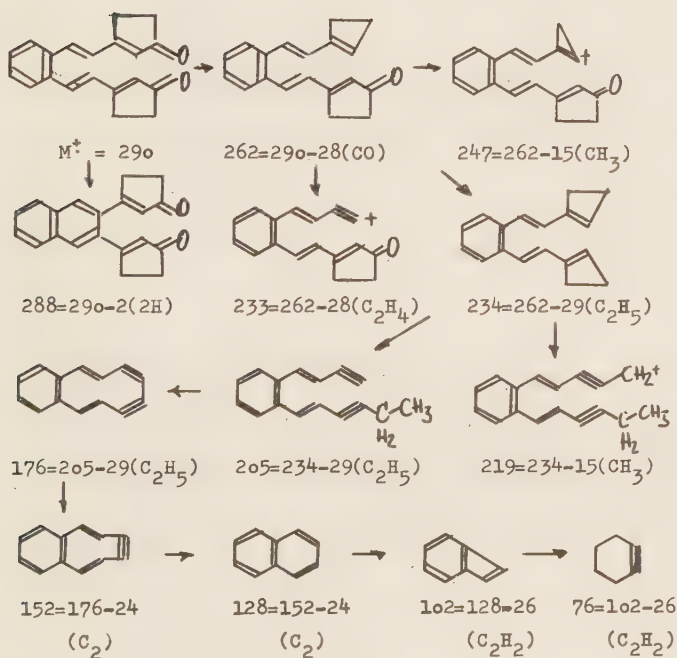
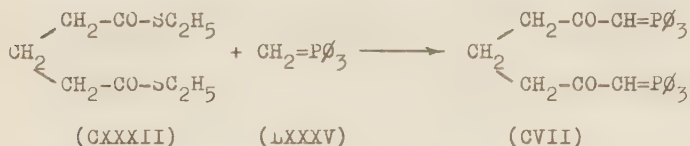


Abb. 24



II.4 Umsetzung von Glutarsäure-bisthiolester mit Triphenylphosphinmethylen

In eine absolute Benzollösung des nach der Natriumamidmethode hergestellten Methylids (LXXXV) wird im molaren Verhältnis von 2:1 der Thiolester (CXXXII) eingetropft. Nach Verköchen des Mercaptans erhält man das Bisylid (CVII), das bereits aus dem Benzol auskristallisiert.



Die Reaktion läuft ab wie bei II.1 (s.S.59) beschrieben. Das in 87 %iger Ausbeute erhaltene Bisylid bildet farblose Kristalle, die bei 188° schmelzen.

II.4.1 IR-Spektrum:

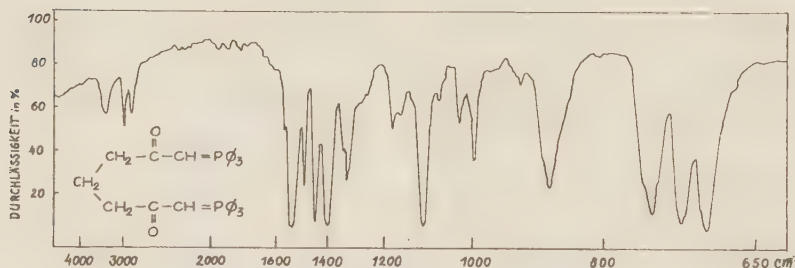


Abb. 25

Auch dieses Ylid liegt vor in den mesomeren Formen der sp^2 -hybridisierten C-Atome mit einer C=C bzw. C=O -Doppelbindung. Das ist der Anlaß für die starke bathochrome Verschiebung der ν_{CO} -Valenzschwingung bei 1550 cm^{-1} und der dazu gehörenden Bande für die C=C-Doppelbindung bei 1390 cm^{-1} . Charakteristisch für das Bisylid ist weiter die Phenylschwingung bei 1480 cm^{-1} .

II.4.2 NMR-Spektrum:

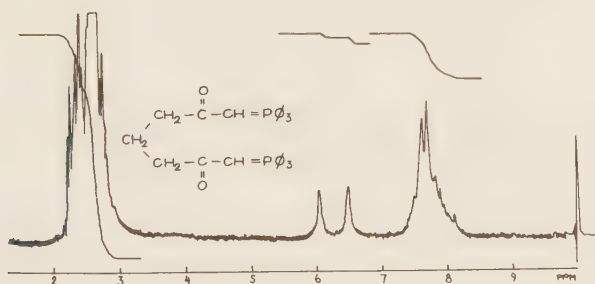


Abb. 26

Die CH_2 -Gruppen geben ein Multiplett bei 7,65 ppm. Da das Molekül unsymmetrisch ist, spalten sich die Protonen gegenseitig auf. Die α -Ylidprotonen sind durch die Phosphorkopplung aufgespalten und bilden ein scharfes Dublett bei 6,25 ppm ($j=2\text{ Hz}$). Den Phenylprotonen ist das Multiplett bei 2,5 ppm zuzuordnen. Die Integration zeigt das richtige Protonenverhältnis von 6:2:30

II.4.3 Massenspektrum:

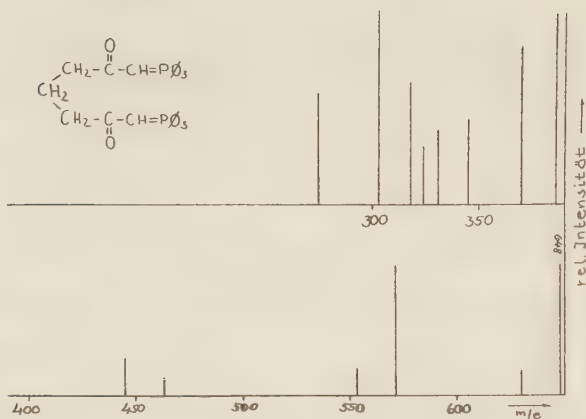
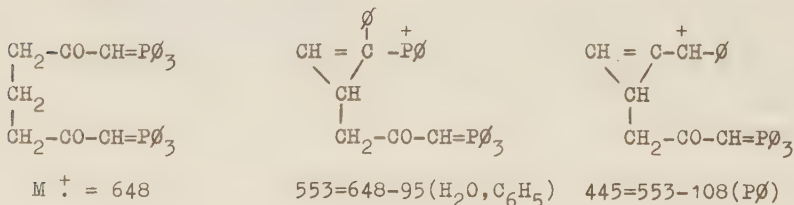


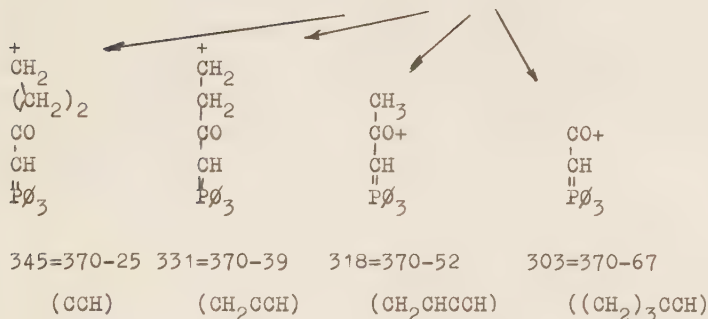
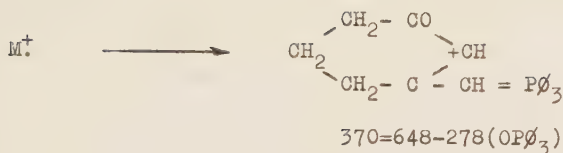
Abb. 27

Das Massenspektrum weist den Massenpeak bei 648 aus. Das entspricht dem errechneten und aus der Molekulargewichtsbestimmung erhaltenen Wert.

Bei 324 findet sich der Massenpeak für das doppelt geladene Molekülion.

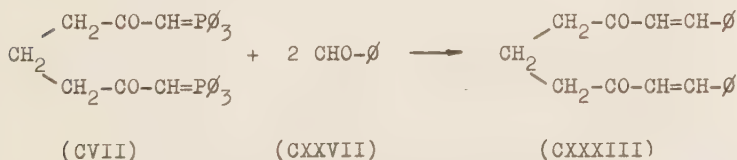
Der Fragmentierungsverlauf ist aus dem anschließenden Schema zu ersehen.





II.5 Umsetzung von Glutaryl-bis(triphenylphosphin)methylen mit Benzaldehyd

Im molaren Verhältnis von 2:1 werden Benzaldehyd (CXXVII) und Glutaryl-bis(triphenylphosphin)methylen (CVII) in Äthanol zehn Stunden bei 50° gerührt. Nach dem Chromatographieren über Aluminiumoxid ließ sich das Wittigprodukt (CXXXIII) in 17 %iger Ausbeute erhalten. Das 1,9-Diphenyl-nonadien-1,8-dion-3,7 ist kristallin und schmilzt bei 69°.



II.5.1 IR-Spektrum:

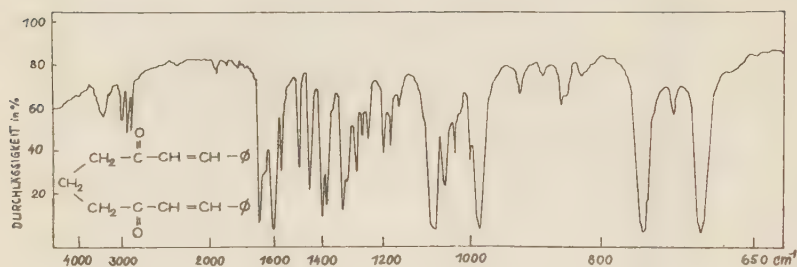


Abb. 28

Die Valenzschwingung der Carbonylgruppe erscheint bei 1680 und die der C=C -Doppelbindung bei 1600 cm^{-1} . Besonders charakteristisch ist die Bande bei 983 cm^{-1} . Sie zeigt das Vorliegen der Wasserstoffatome an den Doppelbindungen in trans-Stellung an.

II.5.2 NMR-Spektrum:

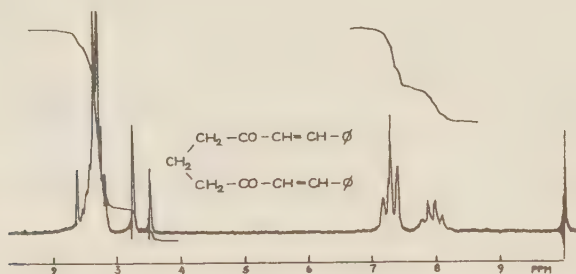


Abb. 29

Die CH_2 -Gruppen geben zwei verschiedene Signale. Ein Quintett, das der mittleren CH_2 -Gruppe entspricht, ist bei 7,93 ppm und ein Triplet, dem die zwei anderen CH_2 -Gruppen zuzuordnen sind, befindet sich bei 7,27 ppm. Die Protonen an der Doppelbindung geben ein AB-System. Es finden sich vier scharfe Signale bei 3,50 , 3,23 , 2,63 und 2,37 ppm. Die Phenylprotonen zeigen ihr Multipllett bei 2,70 ppm. Die Integration hat ein Protonenverhältnis von 2:4:1:1:1:1:1. Da das Signal für das eine an der Doppelbindung befindliche Proton mit in dem Phenylmultipllett sich befindet, stimmt die Integration mit der angegebenen Struktur überein.

II.5.3 Massenspektrum:

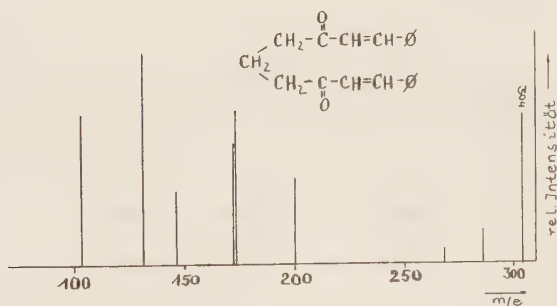
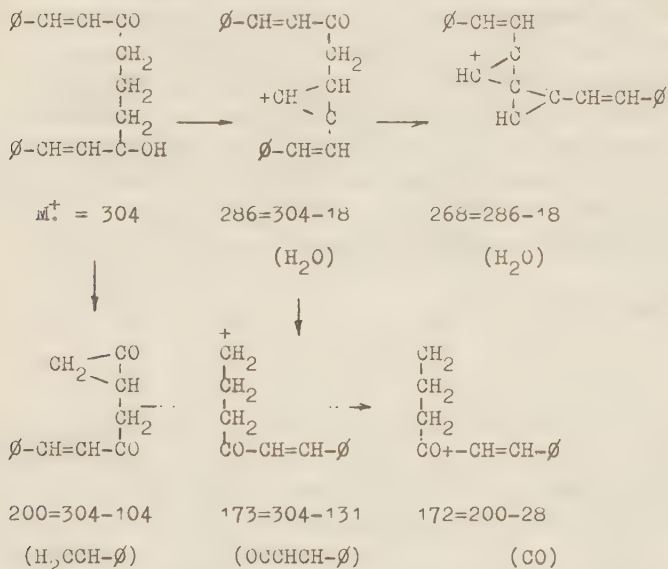


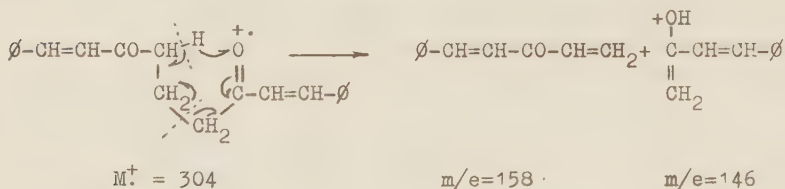
Abb. 30

Das Massenspektrum zeigt den Peak für das Molekülion bei 304. Das entspricht dem errechneten und bestimmten Molekulargewicht.

Die bei der Fragmentierung auftretenden charakteristischen bruchstücke sind im folgenden Schema angeführt.



Das Molekölion M^+ gibt noch eine weitere Hauptfragmentierung, die unter McLafferty-Umlagerung wie folgt abläuft:



II.6 Umsetzung von Glutarylbi(triphenyl)phosphinmethylen mit o-Phthalaldehyd

Auch hier bleibt eine intermolekulare Ringschlußreaktion zu dem Dion (CXXXIV) aus.

II.6.1 IR-Spektrum:

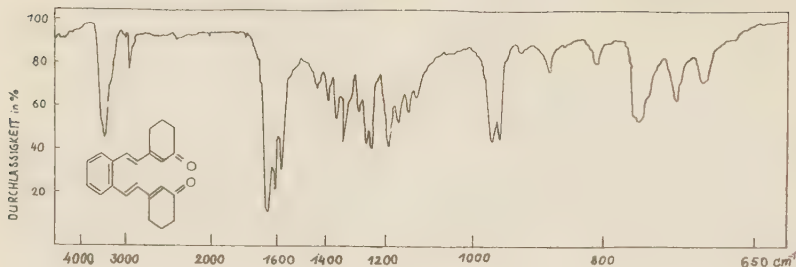


Abb. 31

Die bei 1650 cm^{-1} auftretende Bande ist den Carbonylgruppen in den Cyclohexenonringen zuzuordnen. Sie ist durch die Konjugationskette zu diesem relativ niedrigen Wert verschoben. Eine Aufspaltung der Bande erfolgt nicht, da das Molekül in diesem Teil symmetrisch ist. Die Aromatenschwingung erscheint bei 1610 cm^{-1} . Die konjugierten Doppelbindungen befinden sich bei 1580 cm^{-1} . Besonders charakteristisch ist die Schwingung bei 960 cm^{-1} . Sie zeigt das Vorliegen der trans-Verknüpfung der konjugierten Doppelbindungen an.

II.6.1 NMR-Spektrum:

Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung wurde die Messung in deuteriertem Brom-Benzol mit TMS als innerem Standard vorgenommen. Die CH_2 -Gruppe, die sich in der Mitte des Cyclohexenylrestes befindet, erscheint als Multipllett bei 8,1 ppm. Die beiden benachbarten CH_2 -Gruppen geben ebenfalls ein Multipllett bei 7,65 ppm. Das Multipllett der Phenylprotonen hat sein Maximum bei 2,6 ppm. Zwischen 2,8 und 3,9 ppm sind die Signale der olefinischen Protonen. Dazu sind ebenfalls die Protonen an der cyclischen Doppelbindung zu rechnen. Die Signale befinden sich im einzelnen bei 2,8; 3,2; 3,5 und 3,9 ppm. Die Integration gibt das erwartete Verhältnis der Protonen untereinander.

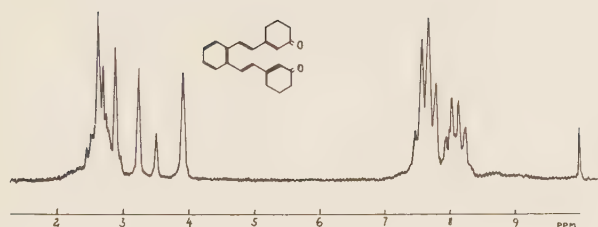


Abb. 32

II.6.3 Massenspektrum:

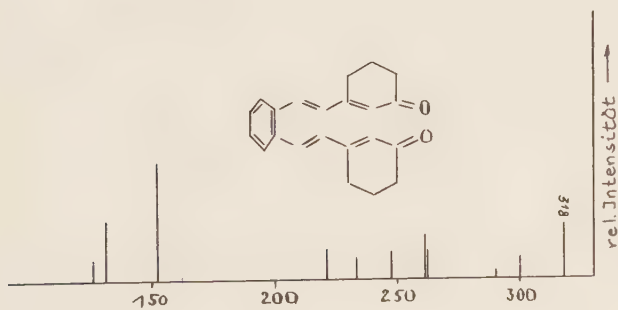
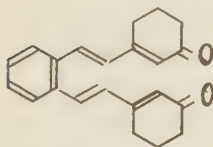
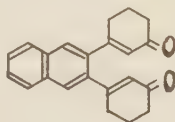


Abb. 33

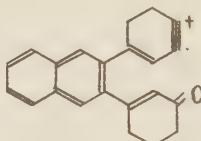
Die wichtigsten Bruchstücke, die bei der Fragmentierung auftreten, sind dem anschließenden Schema zu entnehmen.



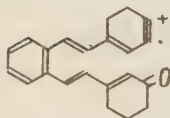
$M^+ = 318$



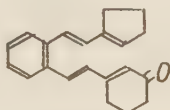
$316 = 318 - 2(H)$



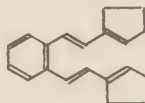
$298 = 316 - 18(H_2O)$



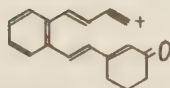
$300 = 318 - 18(H_2O)$



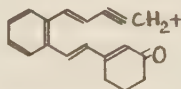
$290 = 318 - 28(CO)$



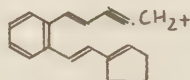
$262 = 290 - 28(CO)$



$247 = 290 - 43(C_3H_7)$

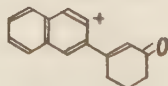


$261 = 290 - 29(C_2H_5)$



$233 = 261 - 28(CO)$
 $= 262 - 29(C_2H_5)$

$m/e = 316$



$221 = 316 - 95$
(C_6H_5)



$126 = 221 - 95$
(C_6H_5)

III Experimenteller Teil

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines zur Methodik

Darstellung der Alkyl-triphenylphosphonium-halogenide
Allgemein lassen sich quatäre Phosphoniumhalogenide nach folgenden Methoden darstellen:

- a) Reaktion von Triphenylphosphin mit flüssigen Halogenverbindungen in Abwesenheit eines Lösungsmittels^{75,76)}
- b) Reaktion der Komponenten in einem Lösungsmittel^{77,78,79)}
- c) Umsetzung fester Halogenverbindungen mit Triphenylphosphin in der Schmelze⁷⁷⁾
- d) Reaktion von Hydroxylverbindungen mit Triphenylphosphin und Halogenwasserstoff oder Triphenylphosphin-halogenwasserstoff⁸⁰⁾
- e) Darstellung aus Triphenylphosphin und Olefinen in Gegenwart von wasserfreiem Halogenwasserstoff⁵⁰⁾

In der Wahl der Darstellungsmethode ist man durch die Eigenschaften der einzusetzenden Halogenverbindung gebunden.

Leicht flüchtige Halogenide werden im Bombenrohr oder im Autoklaven mit Triphenylphosphin umgesetzt. Bei höher siedenden Halogeniden erhitzt man das Reaktionsgemisch zum Sieden, wobei die zumeist gut kristallisierenden quatären Phosphoniumsalze ausfallen.

75) A. Michaelis, H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 319 (1885)

76) G. Wittig, H. Eggers, P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619,
10 (1958)

77) A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 (1957)

78) R. Mechoulam, F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 80, 4386
(1957)

79) F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 293 (1950)

80) DBP 104 6046 BASF

Als Lösungsmittel bieten sich an: Benzol, Toluol, Chloroform, Xylol, Dimethylformamid u. dgl. . Sollte das Phosphoniumsalz aus der Lösung nicht ausfallen, fällt man es durch Zusatz von Äther.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem Halogenid und Triphenylphosphin nimmt in der Reihenfolge Chlorid-Bromid-Jodid zu. Man verwendet am besten die leicht zugänglichen Bromide, die den Jodiden den Vorteil voraus haben, daß die entstehenden quaternären Phosphoniumbromide beständiger sind gegen Licht und höhere Temperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner abhängig vom Charakter der Alkylreste. Methyl-, Benzyl- halogenide und Halogenide, in denen das Halogen sich in Nachbarschaft einer aktivierenden Carbonyl- oder Carboalkoxygruppe steht, reagieren schnell.

Bisfunktionelle Halogenverbindungen reagieren stark lösungsmittelabhängig. In Chloroform entstehen überwiegend Monophosphoniumsalze, während in stärker polaren Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Nitrobenzol und Nitromethan Bisphosphoniumsalze erhalten werden⁸¹⁻⁸⁴). In den meisten Fällen erhält man die Phosphoniumsalze bei der Herstellung in kristalliner Form. Ölig anfallende Salze lassen sich durch Umfällen aus Chloroform, Methanol oder Methylenchlorid mit Äther oder Essigester in kristalline Produkte überführen. Die Phosphoniumsalze lassen sich unter Verlusten reinigen durch Umkristallisieren aus Äthanol, Isopropanol oder Wasser.

81) K. Friedrich, H. G. Henning, Chem. Ber. 92, 2756 (1959)

82) R. Härtl, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg

83) H. Häberlein, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg

84) H. Wagner, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg

Ölige Phosphoniumsalze lassen sich mit Kaliumjodid oder Natrium-tetraphenylborat in die schwer löslichen, gut kristallisierenden Jodide und Tetraphenylborate überführen.

Phosphoniumsalze halten oft hartnäckig Lösungsmittel fest, die die nachfolgenden Reaktionen stören können. Deshalb erhitzt man längere Zeit im Vakuum. Die Höhe der Trocknungstemperatur hängt ab vom Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt des jeweiligen Phosphoniumsalzes.

Darstellungsmethoden für Triphenylphosphinalkylene

Triphenylphosphinalkylene lassen sich aus Phosphoniumsalzen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Einwirkung von Basen darstellen. Dabei wird in α -Stellung ein Proton eliminiert. Die Reaktionsfreudigkeit der Ylide gegenüber Wasser und Sauerstoff bedingt einen sehr hohen Trocknungsgrad der Salze und die Anwendung von Stickstoff oder Argon als Schutzgas. Je nach Art der verwendeten Base unterscheidet man folgende Methoden:

1) die Natriumamid-Methode

Durch Zugabe einer katalytischen Menge Eisen-(III)-nitrat zu einer Lösung von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht die äquivalente Menge Natrium-amid. Beim Zugeben der entsprechenden Menge Triphenylphosphonium-halogenid zu der Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak fällt sofort das in Ammoniak unlösliche Triphenylphosphin-alkylen aus. Da dies größere Mengen Salz einschließen kann, wird während und nach der Zugabe des pulverisierten, trockenen Salzes mit einem Magnetrührer kräftig gerührt, bis das Ammoniak über ein Quecksilberventil verdampft ist. Der Rückstand wird unter Rühren in einem geeigneten Lösungsmittel (Benzol, THF, Äther)

ausgekocht. Das Ylid geht dabei in Lösung. Es wird unter Stickstoff vom Natrium-halogenid und überschüssigen Natriumamid durch Abfiltrieren befreit. Die entstandene Ylidlösung wird zur Weiterverarbeitung benutzt. Gelegentlich kommt man nicht umhin, schwerlösliche Ylide in Suspension zu verarbeiten. Es ist jedoch besser alkalihalogenidfrei zu verarbeiten, da die Salze mit den Yliden Komplexe geben, die die weitere Reaktion stören können.

2) die Alkoholat-Methode

Zur Halogenwasserstoff-abspaltung werden hier Natrium-methylat, -äthylat oder Kalium-tertiärbutylat in dem jeweils absoluten Alkohol umgesetzt. Es entstehen Phosphonium-alkoholate, die mit den korrespondierenden Triphenylphosphin-alkylenen im Gleichgewicht stehen. (Vgl. S. 19)

3) die metallorganische Methode¹³⁾

Bei dieser Arbeitsweise dienen Phenyllithium oder Butyllithium^{*)} in Äther oder n-Hexan als Basen. Die Suspension des Phosphoniumsalzes in Äther wird mit einer äquimolaren Menge an Base so lange gerührt oder geschüttelt, bis die Reaktion abgelaufen ist. Bei Phenyllithium läßt sich das Ende der Reaktion mit Hilfe des Gilman-Tests erkennen.⁸⁵⁾

85) H. Gilman, F. Schulze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925)

*) über die Anwendbarkeit von Butyllithium zur Yliddarstellung vgl. Th. Denzel, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg

4) die Dimethylsulfoxid-Methode¹⁷⁾

Absolutes Dimethylsulfoxid reagiert mit Natriumhydrid zum Dimethylsulfoxid-anion $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-CH}_2^-$, das das zugegebene Phosphoniumhalogenid zum Triphenylphosphin-alkylen deprotoniert. Als Lösungsmittel für die weitere Umsetzung dient überschüssiges Dimethylsulfoxid.

5) die Alkalihydroxid-Methode^{11,19)}

Triphenylphosphoniumsalze mit einer Carbonyl- oder Alkoxycarbonyl-gruppierung ergeben mit verdünnter wässriger Alkalilauge stabile Triphenylphosphinalkylene. Man versetzt die wässrige Salzlösung mit Benzol und rührt unter Zugabe von Alkalilauge. Das ausgefallene Ylid löst sich dabei im Benzol. Durch Zugabe von Ligroin zur benzolischen Lösung erhält man das Triphenylphosphinalkylene in Substanz.

Nachweis von Triphenylphosphin

Beim Arbeiten mit Triphenylphosphinalkylenen ist es zweckmäßig, oft rasch das Vorhandensein von Triphenylphosphin zu erkennen. Das gelingt einfach und schnell durch eine Tüpfelreaktion von H. J. Bestmann und H. Schulz⁸⁶⁾. Auf ei-

86) H.J. Bestmann, H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964)

nem Filterpapier vereinigt man einige Tropfen der auf Triphenylphosphin zu prüfenden Substanz mit ein paar Tropfen einer zweiprozentigen benzolischen p-Nitrobenzylchlorid-lösung. Es wird kurze Zeit im Trockenschrank bei 100 - 120° erhitzt. Es entsteht bei Anwesenheit von Triphenylphosphin p-Nitrobenzyl-triphenylphosphonium-chlorid, das beim Versetzen mit etwas zweinormaler Natronlauge in das rotviolette Triphenylphosphin-p-nitrobenzylen übergeht, welches an der Luft einige Minuten beständig ist⁸²⁾.

1.) Darstellung von Triphenylphosphin-(1-carboäthoxi)-äthylen

Die Herstellung beruht auf einem Verfahren von O. Isler und Mitarbeitern, das überarbeitet wurde⁸⁷⁾.

In eine Lösung von 262 g Triphenylphosphin (1 Mol) in ca. 500 ml Benzol gibt man 181 g α -Brompropionsäure-äthylester (1 Mol) und erwärmt das Reaktionsgemisch unter Rühren 15 Stunden auf 70° (Thermostat). Dabei fällt die überwiegende Menge des gebildeten Triphenyl-(1-carboäthoxi)-äthyl-phosphonium-bromids aus. Nach dem Erkalten gießt man das Benzol ab und zieht das Lösungsmittel bei maximal 78° ab. Hierbei bleibt eine weitere Menge Triphenyl-(1-carboäthoxi)-äthyl-phosphonium-bromid und etwas nicht umgesetztes Triphenylphosphin zurück. Das rohe Phosphoniumsalz der beiden Fraktionen wird in 2 - 3 Liter warmen Wassers gelöst, wobei zu beachten ist, daß die Wassertemperatur nicht wesentlich über 70° liegen darf, da sonst Zersetzung des Phosphoniumsalzes unter Braunfärbung eintritt. Vom Unlöslichen (Triphenylphosphin) wird abfiltriert. Falls die Lösung noch mit etwas Benzol verunreinigt ist, wird sie ausgeäthert nach dem Abkühlen. Die Lösung ist vor dem Weiterverarbeiten klar. Nun versetzt man die Lösung unter Rühren mit 2 n NaOH. Dabei fällt ein gelbes Öl aus, das beim Verreiben mit dem Glasstab rasch kristallisiert. Man gibt so lange verdünnte Natronlauge zu, bis die Lösung einen pH-Wert von 8 - 10 aufweist und kein weiteres Ylid mehr ausfällt. Anschließend wird der zitronengelbe Niederschlag mit viel Wasser alkalifrei gewaschen und auf Tontellern abgepreßt. Da das Triphenylphos-

87) H. Hartung, Dissertation, TH München 1964

phin-(1-carboäthoxi)-äthylen vor dem Umkristallisieren völlig wasserfrei sein muß, trocknet man es im Vakuum über Phosphorpentoxid bis zur Gewichtskonstanz (280-300 g: 78 - 84 %). Zur weiteren Reinigung läßt sich die intensiv gelbe Substanz aus möglichst wenig Essigester umkristallisieren. Man verfährt so, daß man ungefähr die Hälfte des Rohproduktes in der Hitze löst, das saubere Ylid ausfallen läßt, abfiltriert und die Mutterlauge dazu verwendet, den Rest auf die gleiche Weise umzukristallisieren. Zuviel Lösungsmittel ist auf alle Fälle zu vermeiden, da die Verluste beim Umkristallisieren mindestens 20 % betragen. Schmp. 159 - 160° (Lit. Schmp. 157-158°)

2.) Darstellung von Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen⁸⁷⁾

In eine Lösung von Triphenylphosphin (262 g = 1 Mol) in 1200 ml Benzol läßt man unter Rühren 144 g Bromessigsäure-methylester (1 Mol) innerhalb von 30 Minuten eintropfen, wobei die Temperatur auf 35 - 40° steigt und das Phosphoniumsalz auskristallisiert. Man rührt über Nacht weiter, saugt ab, wäscht mit Benzol und Petroläther und trocknet bei ca. 50° im Wasserstrahlvakuum (345 g; 83 %), Schmp. 166°.

100 g Carbomethoxymethyl-triphenylphosphonium-bromid werden in einem 5 Liter Becherglas in ca. 2 - 3 Liter kaltem Wasser gelöst und mit 1500 ml Benzol überschichtet. Nach jeder Portion zugefügter 2 n NaOH rührt man so lange, bis sich das ausgefallene Ylid in der benzolischen Phase gelöst hat. Der Endpunkt der Reaktion liegt bei einem pH von ungefähr 10 und er zeigt sich dadurch an, daß bei weiterem Laugenzusatz keine weitere Fällung auftritt. Die benzolische Lösung wird im Scheidetrichter von der wässrigen alkalischen Phase getrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Man engt dann die

benzolische Lösung auf etwa die Hälfte ein und fällt das Ylid durch Zusatz von Petroläther. Das farblose Ylid kann aus Essigester umkristallisiert werden. Für die meisten Umsetzungen genügt jedoch der durch die Petrolatherfallung erreichte Reinheitsgrad (65,5 g , 81 %) Schmp. 169°.

3.) Darstellung von Triphenylphosphin-methylen

262 g Triphenylphosphin (1 Mol) werden in Benzol gelöst. Dazu gibt man 114 g Methylbromid (1,2 Mol). Nachdem man den Kolben verschlossen hat, läst man ihn zwei Tage stehen. Das sich abscheidende Methylsalz wird zweimal mit Benzol ausgekocht, abgesaugt und im Hochvakuum bei 100° über Phosphorpentoxid getrocknet (230 g, 65 %), Schmp. 227 - 228°.

Das Ylid läst sich nach der Natriumamid-Methode herstellen. Für einen 50 mMol-Ansatz kondensiert man ca. 250 ml Ammoniak in ein Schlenkrohr, fügt metallisches Natrium (etwa 20 % uberschul) und etwas Eisen-(III)-nitrat hinzu. Nachdem die blaue Farbe des gelösten Natriums in das Grau des Natriumamids umgeschlagen ist und Wasserstoffentwicklung eintritt, gibt man das getrocknete und pulverisierte Methylphosphoniumsalz in die ammoniakalische Lösung, die kräftig mittels eines Magnetruhlers durchgeführt wird. Nach Abdampfen des Ammoniaks über ein Quecksilberventil nimmt man den Rückstand in 200 ml abs. Benzol auf. Es wird so lange unter Ruckfluul erhitzt, bis alle Gasreste sich entfernt haben. Wenn das Gemisch sich genügend abgekühlt hat, wird durch eine G3 Fritte unter Stickstoff vom Unlöslichen abfiltriert.

Die benzolische Lösung von Triphenylphosphin-methylen ist somit fertig für die Weiterverarbeitung.

Umsetzung von Succinylchlorid mit Yliden

1.) Die Umsetzung von Succinylchlorid mit Methylid

10 mMol Methylphosphoniumbromid wurden jeweils nach der Natriumamid- und der metallorganischen Methode mit Lithiumphenyl bzw. Butyl-lithium in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Benzol, Xylol und Äther eingesetzt. Beim Zutropfen der äquivalenten Menge Succinylchlorid⁸⁸⁾ in die jeweilige Ylidlösung bildet sich nach kurzer Zeit unter Violettfärbung ein schwarzes teeriges Öl. Bei der Aufarbeitung lassen sich nur Ausgangssalz und Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid nachweisen.

2.) Die Umsetzung von Succinylchlorid mit Carbomethoximethylid

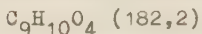
Für einen 20 mMol-Ansatz werden im Verhältnis 1:4 0,8 g Säurechlorid und 7 g Ylid in abs. Benzol zur Reaktion gebracht. Sofort fällt beim Zutropfen grau gefärbtes Phosphoniumsalz aus. Beim Erwärmen verfärben sich Salz (3,9 g, 50 %) und Lösung blauschwarz. Nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet. Es läßt sich Triphenylphosphin nachweisen. Zu seiner Bestimmung wird die schwarze benzolische Phase mit Methyljodid versetzt. Über Nacht kristallisiert das Methylphosphoniumjodid (1,8 g, 17,8 %) aus. Als Hauptreaktionsprodukt erhält man ein allen Aufarbeitungsversuchen (z. B. Reinigung durch Chromatographieren über neutrales Aluminiumoxid) widerstehendes teeriges Produkt.

Ein Variieren der Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel führte zu gleichen Ergebnissen.

88) J. Carson, E. J. Reist, J. Org. Chem. 23, 1492 (1958)

3.) Die Umsetzung von Succinylchlorid mit Carboäthoxiäthylid

0,78 g Säurechlorid (5 mMol) und 5,5 g Triphenylphosphin-(1-carboäthoxi)-äthylen (15 mMol) werden in absolutem Benzol 90 Minuten unter Feuchtigkeitsschluß im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich sofort violett und das dem Ylid entsprechende Phosphoniumsalz (3,8 g; 63,4 %) fällt aus. Man entfernt im Vakuum das Benzol und digeriert den Rückstand mit Petroläther. Der Petroläther wird abgezogen und die zurück bleibende Substanz läßt sich im Kugelrohr destillieren. Es geht eine farblose Substanz über (0,3 g; 32,9 %), die beim Stehenlassen kristallisiert (Schmp. 49-50°, $sdp_{0,05}$ 67°). Das bei der Reaktion entstandene Triphenylphosphin konnte isoliert werden (1,1 g; 84,7 %). Das Destillationsprodukt erwies sich als 5-Oxo-2-(6-methyl, 6-carboäthoxi)-methyl-3,4-dihydro-furan = Methyl-carboäthoxi-protoanemonin.



Ber. C 59,34 H 5,49

Gef. C 59,62 H 5,48

IR-Spektrum (KBr): $\nu_{CH=CH}=3100$, $\nu_{CH(CH_2+CH_3)}=2800$, $\nu_{C=O}$
(Lacton)=1770, $\nu_{C=O(Ester)}=1700$,
 $\nu_{C=C(exocycl)}=1638$, $\nu_{C=C(cycl)}=1550 \text{ cm}^{-1}$

H^1 -NMR-Spektrum: $CH=CH(cis)(AB) = 1,43/1,55$, $3,61/3,72$:
 $CH_3-\underline{CH}_2-O = 5,68$ (Multiplett): $= C-\underline{CH}_3 = 7,83$
(Singulett): $CH_2-\underline{CH}_3 = 8,65$ (Triplet) ppm.

Massenspektrum: Molekularpeak $m/e = 182$

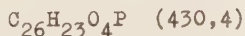
Umsetzungen von Glutarylchlorid mit Yliden

1.) Die Umsetzung von Glutarylchlorid mit Methylid

10 mMol Methylphosphoniumbromid wurden jeweils nach der Natriumamid- und der metallorganischen Methode mit Lithiumphe-nyl in verschiedenen Lösungsmitteln wie Benzol und Xylol ins Methylid übergeführt. Beim Zutropfen der äquivalenten Menge Glutarylchlorid in die jeweilige Ylidlösung bildet sich nach kurzer Zeit unter Violettfärbung ein schwarzes, teeriges Polymeres. Bei der Aufarbeitung lassen sich nur Ausgangssalz und Triphenylphosphinoxid neben Triphenylphosphin identifizieren.

2.) Die Umsetzung von Glutarylchlorid mit Carbomethoximethylid

0,85 g (5 mMol) Säurechlorid und 5,25 g (15 mMol) Ylid werden bei Raumtemperatur in absolutem Benzol 20 Stunden stehen gelassen. Es fällt sofort das dem Ylid entsprechende Phosphoniumchlorid (3,7 g = 62 %) aus. Die benzolische Phase bleibt farblos. Triphenylphosphin läßt sich nicht nachweisen. Das Benzol wird am Rotationsverdampfer bei 30° Wasserbadtemperatur abgezogen. Es bleiben 2,0 g (92 %) einer leicht gelblichen Substanz zurück, die sich als das sehr hygroskopische 2-Carbomethoxi-2-(3', 4'-dihydro)-pyranyl-methylid erweist.



Ber. C 72,77 H 5,39

Gef. C 72,80 H 5,24

IR-Spektrum (KBr): ν_{CH} =3060, 2945, 2850; $\nu_{\text{CO(Lacton)}}$ =1750,
 $\nu_{\text{CO(Ester)}}$ =1630, $\nu_{\text{C=C}}$ =1680 cm^{-1}

H^1 -NMR-Spektrum: $CH_2 = 7,97$ (Dublett), $OCH_3 = 6,56$ (Singulett), $=CH- = 4,84$ (Multiplett), Phenyle $= 2,55$ ppm

Massenspektrum: Molekularpeak $m/e = 430$

3.) Das erhaltene Produkt wurde mit 15 ml $1/2$ n Salzsäure versetzt. Es entsteht eine klare Lösung, aus der alsbald eine farblose Substanz auskristallisiert. Das Phosphoniumsalz wird acht Stunden im Hochvakuum getrocknet. In dieser Zeit spaltet sich HCl-Gas ab und es entsteht Triphenylphosphin-(1-carbo-methoxy, 5-carboxi-)-pentanon-2, ylidon-1.

$C_{26}H_{25}O_5P$ (448,4)	Ber. C	69,64	H	5,62
	Gef. C	69,52	H	5,70

IR-Spektrum: $\nu_{OH} = 3010$, $\nu_{C=O}$ und $C=C = 1750-1500$ cm^{-1}

H^1 -NMR-Spektrum: $CH_2 = 7,55; 8,24; 6,98$, $OCH_3 = 6,81$ (Singulett), Phenyle $= 2,43$ ppm.

Massenspektrum: Molekularpeak $m/e = 448$

4.) Die Umsetzung von Glutarylchlorid mit Triphenylphosphin-carboäthoxyäthylen

Säurechlorid (1,7 g = 10 mmol) und Ylid (3,6 g = 10 mmol) werden im molaren Verhältnis 1:1 in absolutem Benzol zur Reaktion gebracht. Nach dem Stehenlassen über Nacht dekantiert man das Benzol ab und entfernt das restliche Lösungsmittel im Vakuum. Da das erhaltene Produkt sehr hygroskopisch ist, wird es in 20 ml Chloroform aufgenommen, mit 1 ml Wasser versetzt und 3 Stunden mit einem Magnetrührer gerührt.

Dabei hydrolisiert das am Lactonring befindliche Chloratom ab und man erhält als Endprodukt (4,6 g = 90 %) 1-(Tetrahydropyranon-2, ol-6, yl-6)-1-carboäthoxi-2-äthyl-triphenylphosphonium-chlorid.

$C_{28}H_{30}O_5Cl$	(513,0)	Ber. C	65,56	H	5,89
		Gef. C	65,38	H	5,63

IR-Spektrum: $\nu_{CH}=2900$, $\nu_{C=O}=1700$, $\nu_{C-O}=1290-1125 \text{ cm}^{-1}$

H^1 -NMR-Spektrum: $COOCH_2-\underline{CH}_3 = 9,0$: (Tripplett), $CH_3 = 8,17$ (Dublett), $COO\underline{CH}_2-CH_3 = 6,0$ (Quartett), Phenyle = 2,30 ppm (Multiplett)

Massenspektrum: Phosphoniumkation $m/e = 478$

5.) Elektrolyse von 1-(Tetrahydropyranon-2-ol-6-yl-6)-1-carboäthoxi-2-äthyl-triphenylphosphonium-chlorid

4,6 g Phosphoniumsalz werden in 50 ml Wasser aufgenommen und zwei Stunden bei 26 V, 2 A und 27° elektrolysiert. Nach Entfernen des Wassers destilliert man den Rückstand im Kugelrohr und erhält 0,4 g (22 %) 5-Oxo-6-methyl-pimelinsäure-7-äthylester ($Sdp._1 = 101-102^\circ$). An Triphenylphosphin ließen sich 2,0 g (87 %) isolieren.

$C_{10}H_{16}O_5$	(216,2)	Ber. C	55,55	H	7,46
		Gef. C	55,79	H	7,64

IR-Spektrum: $\nu_{CH}=2900$ (+ ν_{OH}), $\nu_{C=O}=1710$, $\nu_{C-O}=1290-1125 \text{ cm}^{-1}$

H^1 -NMR-Spektrum: $COOH = 1,8$ (Singulett), $COOCH_2-CH_3 = 5,8$ (Quartett), $COOCH_2-\underline{CH}_3 = 8,75$ (Triplet), C-2 = 7,50 (Multiplett), $CO-\underline{CH} = 8,15$ (Multiplett), C-3 = 8,85, $CH-CH_3 = 8,62 \text{ ppm}$.

Massenspektrum: Molekularpeak $m/e = 216$

Dicarbonsäurebisthiolester und ihre Umsetzungsprodukte

1.) Darstellung von Dicarbonsäurebisthiolestern

Zu einer Lösung von 3 Mol Äthylmercaptan in absolutem Äther gibt man die berechnete Menge granuliertes Natrium und rührt so lange, bis sich alles gelöst hat, (24 Stunden). In die so entstandene Suspension von Natrium-mercaptid in Äther läßt man eine ätherische Lösung von 1,25 Mol Bissäurechlorid unter Kühlung eintropfen. Anschließend rührt man bei Raumtemperatur weitere 24 Stunden, filtriert oder zentrifugiert das gebildete Natriumchlorid ab, wäscht gut mit Äther nach, zieht ab und destilliert im Hochvakuum die entstandene Flüssigkeit.

15,5 g Succinylchlorid, 37,2 g Äthylmercaptan und 13,8 Natrium geben 14,6 g (71 %) Bernsteinsäurebisthiolester ($Sdp._{0,05} = 80^{\circ}$).

$C_8H_{14}O_2S_2$ (206,3)	Ber. C	46,63	H	6,88
	Gef. C	47,16	H	6,83

Aus 16,9 g Glutarylchlorid, 37,2 g Äthylmercaptan und 13,8 g Natrium entstehen 16,5 g (75 %) Glutarsäurebisthioläthylester ($Sdp._{0,4} = 110^{\circ}$).

$C_9H_{16}O_2S_2$ (220,3)	Ber. C	49,09	H	7,27
	Gef. C	49,46	H	7,44

2.) Darstellung von Bistriphenylphosphin-hexadion-2,5-ylen-1,6

Zu dem in 500 ml Toluol enthaltenen Triphenylphosphinmethylen, das aus 143 g Methyltriphenylphosphoniumbromid nach der Natri-

umamidmethode hergestellt wurde, gibt man tropfenweise und unter Rühren bei exothermer Reaktion 18,6 g Bernsteinsäurebisthioläthylester. Die Mischung wird vier Stunden unter Rückfluß gehalten. Dabei entweicht das entstehende Äthylmercaptan. Nachdem die Umylidierung beendet ist, wird mit destilliertem Wasser zersetzt. Es genügen 300 ml Wasser, um alle wasserlöslichen Anteile aufzunehmen. Das entstandene Bisylid fällt bereits an der Phasengrenze aus. Es wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen. Die Toluollösung liefert nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen auf ca. 50 ml Volumen die Hauptmenge des entstandenen Bisylids. Es läßt sich aus Äthanol umkristallisieren und bildet farblose Kristalle, die bei 235° unter Zersetzung schmelzen (55,8 g; 88 %).

$C_{42}H_{36}O_2P_2$	(634,7)	Ber. C	79,48	H	5,72
		Gef. C	79,12	H	5,91

IR-Spektrum:

$$\nu_{CO}=1560, \quad \nu_{C=C}=1390 \text{ cm}^{-1}$$

H^1 -NMR-Spektrum:

$$CH_2 = 7,25 \text{ (Singulett)}, \quad -\underline{CH}=P = 6,10, \\ \text{Phenyle} = 2,5 \text{ ppm (Multipllett)}$$

Massenspektrum:

$$\text{Molekularpeak } m/e = 634$$

3.) Darstellung von Hexadion-2,5-bistriphenylphosphoniumjodid-1,6

0,6 g Bisylid werden in 25 ml 1 n-HCl gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 2 g Natriumjodid in 3 ml dest. Wasser versetzt. Als das am schwersten lösliche Salz fällt das Phosphoniumjodid aus. Es wird abgesaugt, aus Methanol/Essigester umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Substanz (0,7 g, 76 %) bildet farblose Kristalle, die

sich im Tageslicht langsam zersetzen und bei 294° schmelzen.

$C_{42}H_{38}O_2P_2J_2$ (890,5)	Ber. C	56,65	H	4,30
	Gef. C	56,66	H	4,41

4.) Darstellung von 1,8-Diphenyl-octadien-1,7-dion-3,6

6,34 g (10 mmol) Bistriphenylphosphin-hexadion-2,5-ylen-1,6 und 2,1 g (20 mmol) Benzaldehyd werden zwei Stunden in absolutem Benzol unter Rückfluß erhitzt. Durch Einengen und zweimaliges Chromatographieren über Al_2O_3 , neutral, Aktivitätsstufe III (Säulenlänge 60 cm, Durchmesser 3 cm) trennt man das entstandene Triphenylphosphinoxid ab. Das als Eluierungsmittel verwendete Benzol entfernt man im Vakuum und isoliert das Wittigprodukt. Es läßt sich aus Chloroform/Petroläther umfällen. Das 1,8-Diphenyl-octadien-1,7-dion-3,6 gibt schwach gelbliche Kristalle (0,8 g, 28 %), die bei 124° schmelzen.

$C_{20}H_{18}O_2$ (290,4)	Ber. C	82,72	H	6,21
	Gef. C	82,96	H	6,32

IR-Spektrum:

$$\nu_{C=O} = 1675, \quad \nu_{C=C} = 1620 \text{ cm}^{-1}$$

H^1 -NMR-Spektrum:

$CH_2=$ 6,96 (Singulett), $CH=CH$ = 2,31/2,58 und 3,18/3,42 (AB), Phenyle = 2,67 ppm (Multi-plett)

Massenspektrum:

Molekularpeak m/e = 290

5.) Darstellung von 1,2-Di-(ß-(1-cyclopenten-1, on-3)-vinyl)-benzol

6,34 g (10 mmol) Bistriphenylphosphin-hexadion-2,5-ylen-1,6 und 0,7 g o-Phthalaldehyd (6 mmol), jeweils in 250 ml Äthanol gelöst, werden in 250 ml siedendes Äthanol während vier Stunden getropft (Verdünnungsprinzip). Die Mischung hält man anschlie-

Send eine Stunde unter Rückfluß. Nach Abziehen des Alkohols nimmt man den Rückstand in Benzol auf und chromatographiert zweimal über neutrales Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe III (Säulenlänge 60 cm, Durchmesser 3 cm). Das als Eluierungsmittel verwendete Benzol wird im Vakuum entfernt und das vom Phosphinoxid befreite Produkt aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert (0,55 g = 38 %). Man erhält leicht gelbliche Kristalle, die bei 224° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{20}H_{18}O_2$ (290,4)	Ber. C	82,72	H	6,21
	Gef. C	82,36	H	6,12

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}=1667, \quad \nu_{C=C}=1563 \text{ cm}^{-1}$

1H -NMR-Spektrum: $CH_2 = 7,61 \text{ und } 7,39; CH_{\text{konj.}} = 3,9:2,98:2,81$
Phenyl = 2,68 (Multipllett)

Massenspektrum: Molekularpeak $m/e = 290$

6.) Darstellung von Bistriphenylphosphin-heptadion-2,6-ylen-1,7

Die Herstellung erfolgt analog der Gewinnung von Bistriphenylphosphin-hexadion-2,5-ylen-1,6. 55 g Triphenylphosphinmethylen werden nach der Natriumamidmethode hergestellt. In die benzolische Ylidlösung tropft man langsam in der Wärme 11 g Glutarsäurebisthiolester unter Rühren. Die Mischung wird anschließend vier Stunden unter Rückfluß gehalten. Dabei geht das ausgefallene Thiolat in Lösung und das entstandene Mercaptan entweicht. Das Bisylid beginnt bereits auszukristallisieren. Man engt die Lösung ein, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Äthanol um und erhält das Bisylid in farblosen Kristallen (28,0 g: 88 %).

$C_{43}H_{38}O_2P_2$	(648,7)	Ber. C	79,63	H	5,68
		Gef. C	79,31	H	5,79

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}=1550, \quad \nu_{C=C}=1390 \text{ cm}^{-1}$

H^1 -NMR-Spektrum: $CH_2 = 7,65$ (Multiplett), $-CH= = 6,25$,
Phenyle = 2,5 ppm (Multiplett)

Massenspektrum: Molekularpeak $m/e = 648$

7.) Darstellung von 1,9-Diphenyl-nonadien-1,8-dion3,7

6,5 g (10 mmol) Bistriphenylphosphin-heptadion-2,6-ylen-1,7 und 2,1 g (20 mmol) Benzaldehyd werden in 100 ml Äthanol 10 Stunden lang bei 50° gerührt. Dann engt man ein, chromatographiert zweimal über neutrales Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe III (Säulenlänge 60 cm, Durchmesser 3 cm), um das entstandene Triphenylphosphinoxid abzutrennen. Nach dem Entfernen des als Eluierungsmittel verwendeten Benzols gewinnt man die Verbindung in farblosen Kristallen, die bei 69° schmelzen (0,5 g; 17 %).

$C_{21}H_{20}O_2$	(304,4)	Ber. C	82,96	H	6,62
		Gef. C	82,76	H	6,77

Molekulargewicht: Ber. 304,4 Gef. 300

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}=1680, \quad \nu_{C=C}=1600 \text{ cm}^{-1}$

H^1 -NMR-Spektrum: $CH_2 = 7,93$ (Quintett), $7,27$ (Triplet),
 $=CH- = 3,50; 3,23; 2,63; 2,37$ (AB),
Phenyle = 2,70 ppm (Multiplett)

Massenspektrum: Molekularpeak $m/e = 304$

8.) Darstellung von 1,2-Di-(β -(1-cyclohexen-1-on-3)-vinyl)-benzol

6,5 g (10 mMol) Bistriphenylphosphin-heptadion-2,6-ylen-1,7 und 0,7 g (5 mMol) o-Phthalaldehyd werden in je 250 ml Äthanol gelöst und in 250 ml siedendes Äthanol während vier Stunden getropft (Verdünnungsprinzip). Die Mischung hält man anschließend eine Stunde unter Rückfluß. Um das entstandene Triphenylphosphinoxid abzutrennen, nimmt man nach Abziehen des Äthanol den Rückstand in Benzol auf und chromatographiert zweimal über neutrales Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe III (Säulenlänge 60 cm, Durchmesser 3 cm). Das als Eluierungsmittel verwendete Benzol wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Produkt (0,35 g; 22 %) aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält hellgelbe Kristalle, die bei 148° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{22}H_{22}O_2$	(318,4)	Ber. C	82,89	H	6,96
		Gef. C	82,52	H	6,82

Molekulargewicht:	Ber. 318,4	Gef. 338
-------------------	------------	----------

IR-Spektrum:	$\nu_{C=O}=1650,$	$\nu_{C=C}=1580 \text{ cm}^{-1}$
--------------	-------------------	----------------------------------

H^1 -NMR-Spektrum:	$CH_2 = 8,10: 7,61$ (Multipletts);
	$=CH = 3,92: 3,50: 3,22$ (AB)
	Phenyle = $2,60$ ppm

Massenspektrum:	Molekularpeak	m/e = 318
-----------------	---------------	-----------

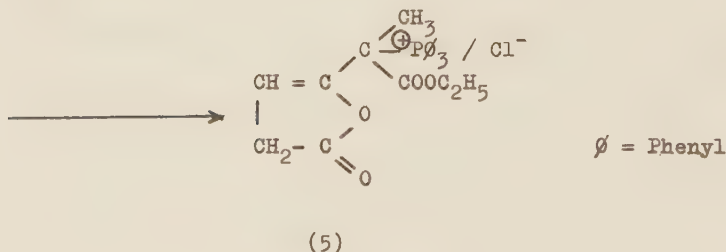
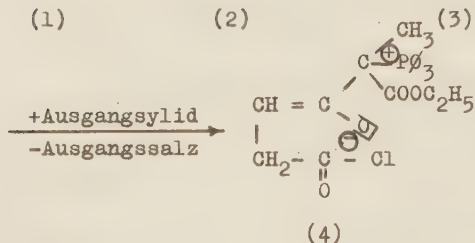
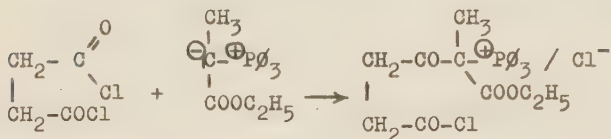
Zusammenfassung

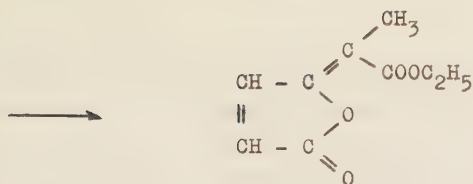
In der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionen von Triphenylphosphinalkylenen mit bisfunktionellen Säurechloriden und Thiolethern untersucht. Es wurden im einzelnen folgende Ergebnisse erhalten:

I.) Reaktionen von Säurechloriden mit Yliden:

Die Reaktionen von Triphenylphosphinalkylenen mit Succinyl- und Glutarylchlorid verlaufen unter Cyclisierung.

1.) Bei der Umsetzung von Triphenylphosphincarboäthoxiäthylen (2) mit Succinylchlorid (1) entsteht ein Derivat des als Antibiotikum bekannten Protoanemonins nach folgendem Mechanismus:





(6)

Der erste Reaktionsschritt besteht in einem nucleophilen Angriff des Ylids (2) auf die Carboxylgruppe des Säurechlorids (1). Es entsteht ein Phosphoniumsalz (3). Die Eliminierung eines Protons aus der -Stellung führt zu einem Betain (4), das sich leicht unter nucleophiler Verdrängung des Halogenids in ein cyclisches Phosphoniumsalz (5) umlagert.

Weitere Halogenwasserstoffabspaltung ("vinyloge β -Eliminierung") führt zur Bildung von 5-Oxo-2-(6-methyl, 6-carboäthoxy)-methylen-3,4dihydrofuran (6).

Bei den Umsetzungen von Succinylchlorid mit Triphenylphosphinmethylen und Triphenylphosphincarbomethoximethylen ließen sich weder das Protoanemonin selbst noch das entsprechende Carbomethoxiderivat gewinnen. Das ebenfalls erwartete Diketobisylid, das durch Umylidierung hätte entstehen können, wurde auch nicht erhalten. An Endprodukten fielen lediglich Polymere an.

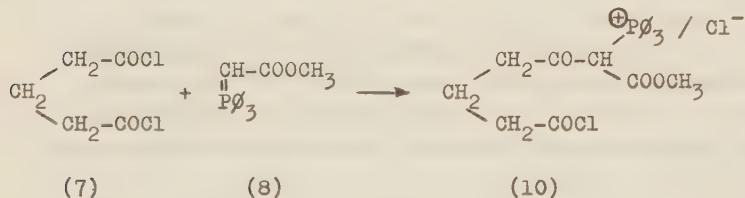
2.) Reaktion von Glutarylchlorid mit Triphenylphosphinalkylenen

Während die Umsetzung des Säurechlorids mit Triphenylphosphinmethylen auch hier zu Polymeren führte, kam es bei der Reaktion des Glutarylchlorids (7) mit resonanzstabilisierten Yliden zu folgenden Ergebnissen:

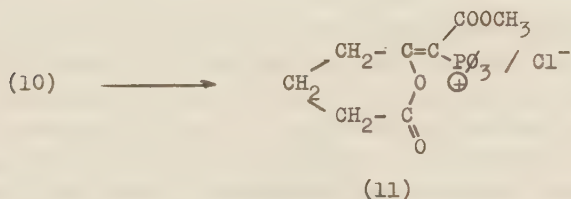
a) Das Einwirken von Glutarylchlorid (7) auf Triphenylphosphincarbomethoximethylen (8) im molaren Verhältnis 1:3 ergab ein neu-

es Ylid, das als Triphenylphosphin- α -(3,4-dihydropyranon-2, yl-6)-carbomethoximethylen (12) anzusehen ist.

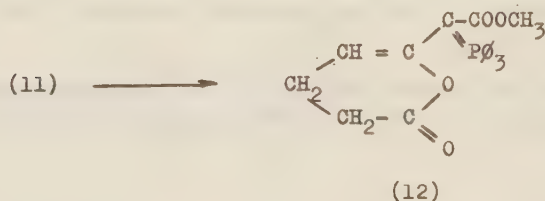
Der nucleophile Angriff des Ylids (8) auf das Säurechlorid (7) führt zu einem Phosphoniumsalz (9), das unter Umylidierung zum Phosphinalkylen (10) reagiert.



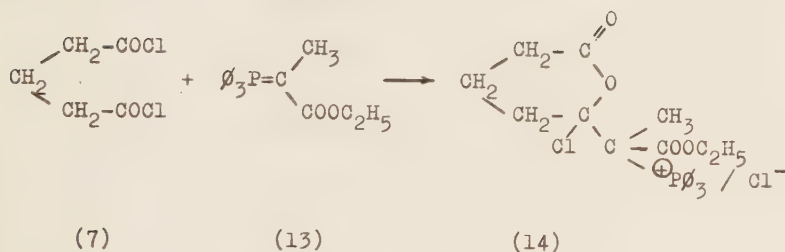
Über eine mesomere Form entsteht das cyclische Phosphoniumsalz (11).



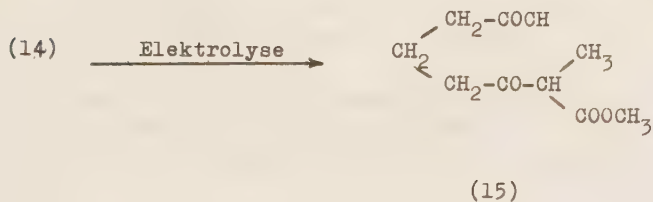
Durch γ -Eliminierung mit dem dritten Mol Ylid (8) bildet sich aus dem Phosphoniumsalz (11) Triphenylphosphin- α -(3,4-dihydropyranon-2, yl-6)-carbomethoximethylen (12) als Endprodukt.



b) Wenn im Ylid an der C-1 -Stellung kein Wasserstoffatom mehr vorhanden ist, wie es beim Triphenylphosphincarboäthoxyäthylen (13) der Fall ist, gibt es keine -Eliminierung und die Reaktionspartner vereinigen sich im Verhältnis 1:1. Bei der Umsetzung von Glutarylchlorid (7) mit Triphenylphosphin carboäthoxyäthylen (13) entsteht ein hygroskopisches Phosphoniumsalz (14), das mit einer offenen Form im tautomeren Gleichgewicht stehen kann.

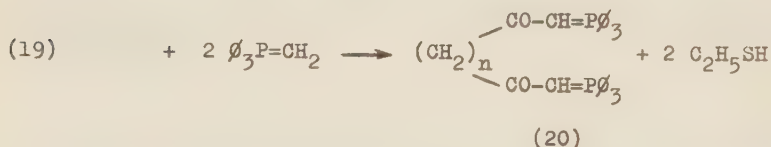
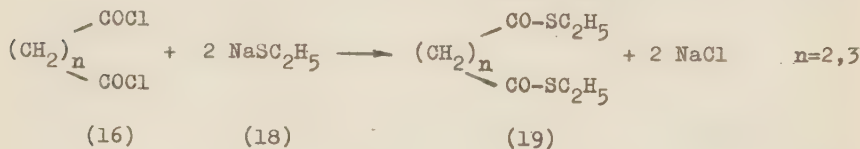


Die Elektrolyse von (14) gibt unter Öffnung des Lactonrings einen Ketopimelinsäurehalbester (15).

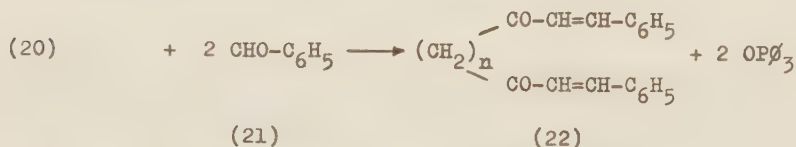


II Reaktionen von Thiolethern mit Yliden

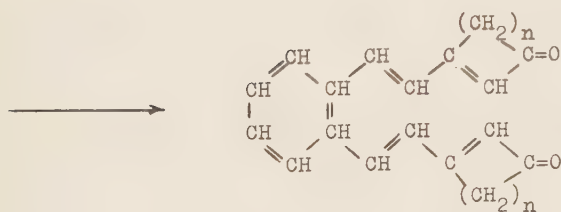
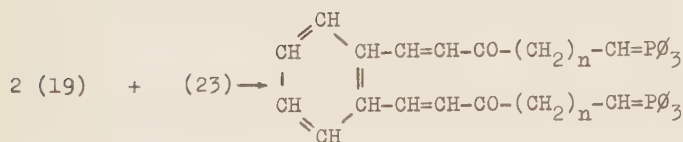
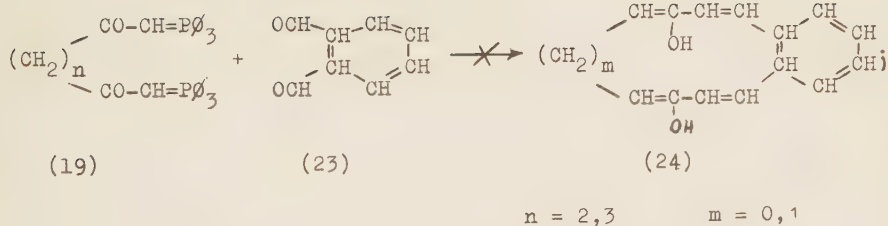
Die bei der Umsetzung der Säurechloride mit Triphenylphosphinmethylen nicht isolierbaren Diketobisylide ließen sich auf dem Umweg über die Thiolester der Dicarbonsäuren gewinnen. Die entsprechenden Thiolester wurden durch die Umsetzung von Säurechlorid mit Natrium-mercaptid erhalten.



Die hergestellten Bisylide konnten durch die Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd (21) in die Diolefine (22) überführt werden.



Bei der Umsetzung mit o-Phthalaldehyd (23) bildeten sich nicht die vermuteten 10π -Elektronensysteme (24), sondern es entstanden durch zweimalige Wittigreaktion Vinylbenzolderivate (25) folgender Struktur:



(25)

Die erhaltenen Verbindungen konnten mit Hilfe der spektroskopischen Strukturaufklärung bewiesen werden.

Lebenslauf

Am 18. März 1936 wurde ich als einziges Kind der Sparkassenkassiererin Elisabeth Biedermann in Bad Polzin in Pommern geboren.

1942 erfolgte meine Einschulung in die Grundschule, die ich infolge der Kriegseinwirkungen mehrmals wechselte.

Von 1952 - 1956 besuchte ich in Schwerin die Oberschule, die ich mit dem Abitur abschloß.

Mit dem Chemiestudium begann ich im Sommersemester 1958 in Erlangen.

Mein Diplom erhielt ich am 25.3.1966.

Bis einschließlich Dezember 1968 fertigte ich meine Doktorarbeit an.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
